

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Medida de tempos de vida em silício: Estudo comparativo de duas técnicas de medida

Ana Rita Cabrita Caeiro

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

2011

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Medida de tempos de vida em silício: Estudo comparativo de duas técnicas de medida

Ana Rita Cabrita Caeiro

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Trabalho realizado sob a supervisão de

Prof. Doutor João Serra (FCUL)

2011

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Doutor João Serra pela proposta deste trabalho tão estimulante e pelo apoio durante todo o período de execução assim como pela revisão desta dissertação.

Não posso deixar de agradecer a ajuda, o apoio e aconselhamento do David Pêra, especialmente na questão da passivação com iodo-etanol e utilização do WT-1000 da Semilab.

Ao Doutor Ivo Costa pelos cortes das wafers e apoio, tanto nos solventes químicos, como no forno para a passivação com óxido de silício. Sem a sua ajuda todo o processo experimental teria sido mais complicado.

Ao Doutor Miklos Tallian, da Semilab, por ter facultado uma medida de referência de tempos de vida, indispensável para a concretização deste trabalho.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia pela bolsa de investigação concedida para a instalação do sistema de medida WCT-120 da Sinton Instruments.

A todos os colegas de laboratório por proporcionarem um bom ambiente para se trabalhar.

Ao meu namorado João por estar sempre presente e pela ajuda nas formatações desta dissertação.

À minha família que desde sempre contribuiu para a minha formação e educação.

A todos os que me apoiaram.

Muito obrigada!

Abstract

Effective lifetime measurements of minority carriers are immensely important in material characterization for photovoltaic applications. These measurements help us in identifying low quality wafers, and therefore removing them from the production line in the initial stages of the manufacturing process.

The two instruments used, Sinton Instruments WCT-120 and Semilab Semiconductors WT-1000, are able to measure effective lifetime based on photoconductance measurements. Due to this fact, these measurements are influenced by wafer recombination centers which lead to apparent lifetime measurements that do not represent the bulk lifetime.

In order to minimize the surface recombination effects, methods of passivation are used. These methods reduce the surface recombination velocity. If these methods of passivation are effective, the lifetime measured is approximate to bulk lifetime.

With the final goal of comparing the two instruments, measurements of lifetime were obtained varying the thickness of the samples and also passivating the surface. Surface recombination velocity was estimated in both cases. Through the use of a reference measurement, it was concluded that both instruments were operational and return trustable values of lifetime measurements for monocrystalline silicon wafers. Fewer discrepancies between the two instruments are obtained when surface passivation is used.

Keywords: lifetime, μ W-PCD, QSSPC, silicon.

Resumo

As medidas dos tempos de vida efectivos, dos portadores minoritários de carga, dão uma informação importante na caracterização de materiais em aplicações fotovoltaicas. Estas medidas permitem que as *wafers* de má qualidade sejam identificadas e removidas das linhas de produção numa fase inicial do processo de fabrico de células solares.

Os dois instrumentos de medida utilizados, WCT-120 da *Sinton Instruments* e o WT-1000 da *Semilab Semiconductors*, permitem medir o tempo de vida efectivo dos portadores minoritários e são baseados em medidas da fotocondutância. Por essa razão, estão sujeitos aos efeitos dos centros de recombinação das *wafers*, levando a medidas aparentes que não representam o tempo de vida dos portadores minoritários em volume.

No sentido de mitigar o efeito de recombinação à superfície, utilizam-se métodos de passivação. Estes métodos reduzem a velocidade de recombinação à superfície. Se o método de passivação for eficaz, o tempo de vida efectivo medido é aproximadamente igual ao tempo de vida em volume.

Com o objectivo de comparar os dois sistemas, fizeram-se medidas de tempos de vida por variação de espessura das amostras e por passivação da superfície. Em ambos, estimou-se a velocidade de recombinação à superfície. Pela comparação com uma medida de referência, concluiu-se que ambos os sistemas estão operacionais e que dão valores confiáveis para medidas em *wafers* de silício monocristalino. Menores discrepâncias entre os dois sistemas são obtidas quando se passiva a superfície das amostras.

Palavras-chave: tempo de vida, μ W-PCD, QSSPC, silício.

Índice

Agradecimentos.....	iii
Abstract	iv
Resumo.....	v
Lista de figuras	viii
Lista de tabelas	xi
Lista de equações	xii
Lista de constantes físicas	xvi
Lista de símbolos e abreviaturas	xvii
1. Introdução.....	1
1.1 Enquadramento geral e motivação	1
1.2 O efeito fotoelétrico e a célula solar	6
1.3 Estado da arte dos materiais para PV	12
2. Conceitos teóricos	19
2.1 Mecanismos de recombinação.....	19
2.2 Tempos de vida em semicondutores.....	22
2.3 Passivação	25
3. Métodos e instrumentos de medida	29
3.1 Sistema WCT-120	33
3.1.1 Método QSSPC	33
3.1.2 Instrumentação	34
3.1.3 Descrição do processo de medição.....	35
3.2 Sistema Semilab	36
3.2.1 Método μ W-PCD	36
3.2.2 Instrumentação	38
3.2.3 Descrição do processo de medição.....	38
4. Medidas em <i>wafers</i> de silício	39
4.1 Determinação do tempo de vida em volume	40

4.1.1	Por variação de espessura.....	40
4.1.2	Por passivação da superfície.....	46
4.2	Determinação da velocidade de recombinação superficial.....	50
5.	Estudo comparativo entre os dois sistemas	54
5.1	Comparação com medidas de referência da Semilab	54
5.1.1	Comparação de medidas com os dois sistemas	56
6.	Conclusão.....	57
7.	Bibliografia.....	59
8.	Anexos.....	66
8.1	Especificações do sistema: WCT-120	66
8.2	Diagrama eléctrico do sistema: WCT-120	68
8.3	Especificações do sistema: WT-1000.....	69
8.4	Manual de procedimento utilizado com o WCT-120	71

Lista de figuras

Fig. 1.1 – Evolução do consumo de energia primária e da população mundial no século XX	1
Fig. 1.2 – Consumo de energia primária: carvão, petróleo e gás natural no século XX	2
Fig. 1.3 – Evolução das emissões mundiais de CO ₂ derivadas da queima de combustíveis fósseis durante o século XX.....	2
Fig. 1.4 – Evolução da capacidade instalada das energias renováveis utilizadas para a produção de energia eléctrica no Mundo na primeira década do século XXI.....	3
Fig. 1.5 – Evolução da capacidade das energias renováveis utilizadas para a produção de energia eléctrica no Mundo na primeira década do século XXI excluindo a energia hídrica	3
Fig. 1.6 – Países do Mundo com maior capacidade instalada em PV em 2009	4
Fig. 1.7 – Capacidade instalada em PV na rede em Portugal de 2001 até 2008.....	5
Fig. 1.8 – Projecção de energia eléctrica produzida mundialmente por origem durante o século XXI. .	5
Fig. 1.9 – Diagrama do aparato descrito por Becquerel em 1839.	6
Fig.1.10 – Espectro electromagnético no intervalo dos raios I.V. até aos raios U.V.	7
Fig. 1.11 – Espectro de energia solar para AM1.5G em termos fluxo de fotões para uma largura de banda de 20 nm.	8
Fig. 1.12 – Esquema das bandas de valência e condução disponíveis num semiconductor como função da posição.....	10
Fig. 1.13 – Esquema da junção pn em equilíbrio térmico.	11
Fig. 1.14 – Esquema do encurvamento das bandas de energia na junção pn.	11
Fig. 1.15 – Esquema do funcionamento de uma célula solar típica.	12
Fig. 1.16 – Materiais convencionais e não convencionais que constituem as células solares.....	13
Fig. 1.17 – Silício cristalino: (a) <i>wafer</i> monocristalina, (b) <i>wafer</i> multicristalina e (c) sob a forma de fita.....	13
Fig. 1.18 – Eficiência teórica máxima como função da <i>bandgap</i> de um semiconductor para um espectro solar AM1.5G.....	14
Fig. 1.19 – Carácter indirecto da <i>bandgap</i> do semiconductor de silício.	14
Fig. 1.20 – Tendência na redução da espessura mínima das <i>wafers</i> de silício cristalino processadas na produção em massa das células solares.	15
Fig. 1.21 – Tendência de redução da quantidade de prata em gramas por célula.	15
Fig. 1.22 – Tendência no aumento das eficiências médias estabilizadas para células solares de silício mono e multicristalino numa linha de produção em massa.....	16
Fig. 1.23 – Estrutura cristalina do silício monocristalino.....	16
Fig. 1.24 – Rede espacial do silício multicristalino verificando-se uma fronteira de grão entre os cristais.....	17
Fig. 1.25 – Processo de Czochralski.....	18
Fig. 2.1 – Mecanismos de recombinação em volume.	19

Fig. 2.2 – Diagrama de processos físicos que ocorrem desde a excitação óptica, e sua remoção, até que os portadores atinjam o equilíbrio térmico.....	23
Fig. 2.3 – Tempos de vida para os três mecanismos de recombinação para uma <i>wafer</i> de silício tipo-p com resistividade 1.0 Ωcm (valor típico).....	24
Fig. 2.4 – Modelo básico da oxidação do silício.....	26
Fig. 2.5 – Constante de taxa parabólica versus temperatura	27
Fig. 2.6 – Modelo proposto para a cinética da passivação com iodo-etanol.....	28
Fig. 3.1 – Métodos de medida em condições (a) estacionárias, (b) transientes e (c) quase-estacionárias de iluminação.....	30
Fig. 3.2 – Decaimento fotocondutivo típico em QSSPC para silício FZ de resistividade 0.3 Ωcm	33
Fig. 3.3 – WCT-120 <i>Lifetime Tester</i> da <i>Sinton Instruments</i>	34
Fig. 3.4 – Esquemático do circuito de um sensor RF. L_s e R_s são, respectivamente, a indutância e a resistência de folha da amostra.....	35
Fig. 3.5 – Decaimento fotocondutivo típico em PCD para silício FZ de resistividade 0.3 Ωcm	36
Fig. 3.6– Unidade principal do WT-1000 μPCD Wafer Tester da Semilab (Semilab Inc., 2008).....	38
Fig. 3.7 – Sistema rudimentar para movimentar a amostra na unidade principal do WT-1000 da Semilab.....	38
Fig. 3.8 – Esquema de funcionamento do WT-1000 μPCD da <i>Semilab</i>	39
Fig. 4.1 – Engenho rudimentar construído para o processo de polimento mecânico para a redução da espessura das amostras.....	40
Fig. 4.2 – Instrumentos de medida das espessuras das amostras. (a) Micrómetro com incerteza de $\pm 5\mu\text{m}$ e (b) Sistema electrónico rudimentar com incerteza de $\pm 1\mu\text{m}$	40
Fig. 4.3 – Processo de colagem da amostra no sistema rudimentar para polimento mecânico.....	41
Fig. 4.4 – Polimento químico para a redução da espessura das amostras.....	42
Fig. 4.5 – Amostras multicristalinas silício tipo-p dopado com Boro e de resistividade 0.5-2.0 Ωcm	42
Fig. 4.6 – Medida de tempos de vida por variação da espessura para uma <i>wafer</i> multicristalina, utilizando o WCT-120 e o WT-1000.....	43
Fig. 4.7 – Amostras monocristalinas silício tipo-p dopadas com Boro e com resistividade 0.5-1.7 Ωcm	44
Fig. 4.8 – Relação entre a massa e a espessura para uma <i>wafer</i> monocristalina durante o processo de polimento químico.....	45
Fig. 4.9 - Medida de tempos de vida de uma <i>wafer</i> monocristalina, por variação da espessura, utilizando o WCT-120 e o WT-1000.....	45
Fig. 4.10 – Forno utilizado para a passivação com SiO_2	47
Fig. 4.11 – Passivação com iodo-etanol.....	49
Fig. 4.12 – Mobilidade dos electrões e buracos, para uma temperatura de 300K, em função da concentração de átomos aceitadores.....	52

Fig. 4.13 – Velocidade de recombinação à superfície em função da espessura para uma <i>wafer</i> monocristalina sem passivação	53
Fig. 4.14 – Velocidade de recombinação à superfície antes e depois da passivação com a solução de iodo-etanol.....	53
Fig. 5.1 – Mapping dos tempos de vida medidos para uma wafer monocristalina não passivada pelos sistemas WT-2000PVN, WT-2010D1 e WT2010D2 da Semilab.....	55
Fig. 5.2 – Medidas dos tempos de vida efectivos para uma wafer monocristalina não passivada pelos sistemas WT-1200 e WT-1000res da Semilab	55
Fig. 5.3 – Diferença dos tempos de vida efectivos medidos com o WT-1000 e o WCT-120 para uma <i>wafer</i> monocristalina.	57

Lista de tabelas

Tab. 1.1 – Funções trabalho de alguns metais.....	8
Tab. 3.1 – Métodos de medida mais utilizados para a determinação dos tempos de vida em <i>wafers</i> de silício.....	29
Tab. 3.2 - Listagem de parâmetros obrigatórios a serem relatados aquando das medidas dos tempos de vida.....	31
Tab. 4.1 – Medida de tempos de vida por variação da espessura para uma <i>wafer</i> multicristalina.....	43
Tab. 4.2 – Medida de tempos de vida por variação da espessura para uma <i>wafer</i> monocristalina.....	44
Tab. 4.3 – Medida de tempos de vida, antes e depois da passivação da superfície, usando SiO ₂ , para a amostra #3 de 270 µm de espessura	47
Tab. 4.4 – Medida de tempos de vida, antes e depois do banho de HF, a seguir à passivação da superfície, usando SiO ₂ , para a amostra 3 de 270 µm de espessura	48
Tab. 4.5 – Medida de tempos de vida, antes e depois da passivação da superfície, usando iodo-etanol, para a amostra #1, de 360 µm de espessura.....	50
Tab. 4.6 – Velocidades máximas de recombinação à superfície para uma <i>wafer</i> monocristalina não passivada com diferentes espessuras	52
Tab. 4.7 – Velocidades máximas de recombinação à superfície para uma <i>wafer</i> monocristalina passivada com diferentes espessuras	52
Tab. 4.8 – Limite máximo do tempo de vida medido para elevadas velocidades de recombinação à superfície (amostras sem passivação).....	54
Tab. 5.1 – Medidas com o WCT-120 da Sinton e WT-1000 da Semilab para uma <i>wafer</i> monocristalina não passivada.....	54
Tab. 5.2 – Medidas de referência da Semilab do tempo de vida efectivo para uma <i>wafer</i> monocristalina não passivada.....	55
Tab. 5.3 – Medidas do tempo de vida efectivo, feitas em Lisboa e na Hungria, numa <i>wafer</i> monocristalina não passivada.....	56

Lista de equações

$E_\gamma = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.24eV}{\lambda(\mu m)}$	(1.1).....	7
$K_{\max} = h\nu - \phi$	(1.2)	8
$\phi = h\nu_c$	(1.3)	8
$\lambda_c = \frac{c}{\nu_c}$	(1.4)	9
$SiO_2 + 2C \xrightarrow{2000^\circ C} Si + 2CO \uparrow$	(1.5).....	17
$Si + 3HCl \xrightarrow{300^\circ C} SiHCl_3 + H_2 \uparrow$	(1.6).....	17
$2SiHCl_3 + 2H_2 \rightarrow 2Si + 6HCl$	(1.7).....	17
$U_{rad} = B\Delta n(p_0 + n_0 + \Delta n)$	(2.1).....	20
$U_{Auger} = C_p\Delta n(p_0 + \Delta n)^2 + C_n\Delta n(n_0 + \Delta n)^2$	(2.2)	20
$U_{SRHn} = \frac{1}{\tau_{n0}} \left[\frac{(n_0 + n_1 + \Delta n)(\Delta n - \Delta p)}{N_T} + \frac{n_1\Delta n}{n_0 + n_1} \right]$	(2.3)	21
$U_{SRHp} = \frac{1}{\tau_{p0}} \left[\frac{(p_0 + p_1 + \Delta p)(\Delta p - \Delta n)}{N_T} + \frac{p_1\Delta p}{p_0 + p_1} \right]$	(2.4)	21
$\tau_{n0,p0} = \frac{1}{N_T\sigma_{n,p}\nu_{n,p}}$	(2.5).....	21
$n_1 = N_C \exp\left(\frac{E_T - E_C}{k_B T}\right)$	(2.6).....	21
$p_1 = N_V \exp\left(\frac{E_C - E_G - E_T}{k_B T}\right)$	(2.7).....	21
$U_{SRH} = \frac{(n_0 + p_0 + \Delta n)\Delta n}{\tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta n)}$	(2.8).....	22
$U_{SRH} \approx \frac{\Delta n}{\tau_{n0}}$	(2.9)	22
$U_s = s_r\Delta n_s$	(2.10)	22
$s_r = \frac{s_n s_p (p_{0s} + n_{0s} + \Delta n_s)}{s_n (n_{0s} + n_{1s} + \Delta n_s) + s_p (p_{0s} + p_{1s} + \Delta p_s)}$	(2.11).....	22

$s_{n,p} = \sigma_{ns,ps} v_{n,p} N_T$ (2.12).....	22
$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s}$ (2.13)	23
$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_s}$ (2.14).....	23
$\tau_{rad} = \frac{1}{B\Delta n}$ (2.15)	24
$\tau_{Auger} = \frac{1}{C_A \Delta n^2}$ (2.16)	24
$\tau_{SRH} = \frac{\tau_p(n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_n(p_0 + p_1 + \Delta n)}{(n_0 + p_0 + \Delta n)}$ (2.17).....	24
$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$ (2.18).....	25
$F = F_1 = F_2 = F_3 = \frac{kC^*}{1 + \frac{k}{h} + \frac{kx_0}{D_{eff}}}$ (2.19).....	26
$\frac{dx_0}{dt} = \frac{F}{N_1} = \frac{kC^* / N_1}{1 + \frac{k}{h} + \frac{kx_0}{D_{eff}}}$ (2.20).....	26
$x_0^2 + Ax_0 = B(t + \tau)$ (2.21)	26
$x_0 = \frac{A}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{(t + \tau)}{A^2 / 4B}} - 1 \right)$ (2.22).....	27
$n_0 p_0 = n_i^2$ (3.1)	31
$\sigma_0 = qW(\mu_n n_0 + \mu_p p_0)$ (3.2)	31
$p = p_0 + \Delta p$ (3.3)	31
$n = n_0 + \Delta n$ (3.4)	31
$\sigma = qW(\mu_n n + \mu_p p)$ (3.5).....	32
$\sigma = \sigma_0 + \Delta \sigma$ (3.6)	32
$\Delta \sigma = qW(\mu_n + \mu_p) \Delta n$ (3.7)	32
$\Delta n(t) = \Delta n(0) \exp \left(\frac{-t}{\tau_{eff}} \right)$ (3.8).....	32

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G - \frac{d}{dt} \Delta n} \quad (3.9) \dots\dots\dots 32$$

$$\tau_{ss} = \frac{\Delta n}{G} \quad (3.10) \dots\dots\dots 33$$

$$G_{ss} = \frac{N_{ph} f_{abs}}{W} \quad (3.11) \dots\dots\dots 33$$

$$(N_{ph} f_{abs})_{net} = N_{ph} f_{abs} - W \frac{d}{dt} \Delta n \quad (3.12) \dots\dots\dots 34$$

$$G_{QSS} = \frac{N_{ph} f_{abs} - W \frac{d}{dt} \Delta n}{W} \quad (3.13) \dots\dots\dots 34$$

$$\tau_{QSS} = \frac{W \Delta n}{N_{ph} f_{abs} - W \frac{d}{dt} \Delta n} \quad (3.14) \dots\dots\dots 34$$

$$\Delta \sigma = a(V - offset)^2 + b(V - offset) \quad (3.15) \dots\dots\dots 36$$

$$\frac{d}{dt} \Delta n = G - \frac{\Delta n}{\tau_{PCD}} \quad (3.16) \dots\dots\dots 37$$

$$\tau_{PCD} = - \frac{1}{\frac{1}{\Delta n} \frac{d}{dt} \Delta n} \quad (3.17) \dots\dots\dots 37$$

$$\tau_{PCD} = \frac{-t}{\ln\left(\frac{d}{dt} \Delta n\right)} \quad (3.18) \dots\dots\dots 37$$

$$\frac{1}{\tau_{eff}} > \frac{1}{\tau_s} \quad (4.1) \dots\dots\dots 51$$

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2s_n}{W} \quad (4.2) \dots\dots\dots 51$$

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{\pi^2 D_n}{W^2} \quad e \quad \frac{1}{\tau_b} << \frac{\pi^2 D_n}{W^2} \quad (4.3) \dots\dots\dots 51$$

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \left(\frac{2s_n}{W} + \frac{\pi^2 D_n}{W^2} \right) \quad (4.4) \dots\dots\dots 51$$

$$s_n < \frac{W}{2\tau_{eff}} \quad (4.5) \dots\dots\dots 51$$

$$s_n < \left(\frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{\pi^2 D_n}{W^2} \right) \frac{W}{2} \quad (4.6) \dots\dots\dots 51$$

$D_n = \frac{k_B T}{q} \mu_n$	(4.7)	51
-------------------------------	-------------	----

Lista de constantes físicas

Símbolo	Valor	Nome ou descrição
α (Si)	$2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Coeficiente linear de expansão térmica
α (SiO ₂)	$5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	Coeficiente linear de expansão térmica
B	$1,1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$	Coeficiente de recombinação radiactiva
c	$2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Velocidade da luz no vácuo
C _p	$0,3 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$	Coeficiente de recombinação Auger para buracos
C _n	$1,1 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$	Coeficiente de recombinação Auger para electrões
C _A	$1,66 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$	Coeficiente de recombinação Auger ambipolar
D _n	$0,02586 \mu_n \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Coeficiente de difusão dos electrões
D _p	$0,02586 \mu_p \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Coeficiente de difusão dos buracos
E _G	1,124 eV	Energia da <i>bandgap</i>
h	$6,624 \times 10^{-34} \text{ J s}$	Constante de Planck
k _B	$1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	Constante de Boltzmann
q	$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$	Carga electrónica
N _C	$2,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	Densidade efectiva de estados na banda de condução
N _V	$1,04 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	Densidade efectiva de estados na banda de valência
n _i	$1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	Concentração intrínseca de portadores de carga
V _M (Si)	12 cm ³ /mol	Volume molar
V _M (SiO ₂)	27 cm ³ /mol	Volume molar
v _n	$2,3 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$	Velocidade termodinâmica dos electrões
v _p	$1,65 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$	Velocidade termodinâmica dos buracos
μ _n	$\leq 1400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Mobilidade dos electrões
μ _p	$\leq 450 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Mobilidade dos buracos

As propriedades aqui apresentadas são válidas para o silício à temperatura de 300 Kelvin (The University of Rhode Island). Os valores das mobilidades e coeficientes de difusão, dos electrões e buracos, são intrínsecos (Ioffe Physical Technical Institute).

Lista de símbolos e abreviaturas

Símbolo	Unidade	Nome ou descrição
Ag		Prata
Al		Alumínio
AgCl		Cloreto de Prata
AgBr		Brometo de Prata
AM		Massa de ar
B		Constante de taxa parabólica
$\frac{B}{A}$		Constante de taxa linear
C		Carbono
C_0	#moléculas/m ³	Concentração de oxidante na superfície exterior
C^*	#moléculas/m ³	Concentração de equilíbrio de oxidante na superfície exterior
C_1	#moléculas/m ³	Concentração de oxidante na interface Si- SiO ₂
Cu		Cobre
CdTe		Telureto de cádmio
CdS		Sulfeto de cádmio
CIS		Cobre índio diselénio
CIGS		Cobre índio-gálio diselénio
CO		Monóxido de carbono
CO ₂		Dióxido de carbono
CENELEC		Comité europeu para a standardização electrotécnica
CDI		Imagem da densidade de portadores
c.f.c		Cúbica de faces centradas
CH ₃ COOH		Ácido acético
CSP		Energia solar concentrada
CVD		Deposição química a vapor
CZ		Czochralski
Cu ₂ S		Sulfureto de cobre
D_{eff}	cm ² /s	Coeficiente de difusão efectivo
DIN		Instituto alemão para a standardização
DL		Decreto-Lei
E	eV	Energia
EG-Si		Silício de grau electrónico
EL		Electroluminescência
E.U.A		Estados Unidos da América
E_A	eV	Energia de activação das espécies de difusão
E_C	eV	Energia da banda de condução
E_F	eV	Energia de Fermi
E_G	eV	Energia da <i>bandgap</i>

E_T	eV	Nível energético de impurezas e defeitos
E_V	eV	Energia da banda de valência
E_{VL}	eV	Energia do vácuo
E_γ	eV	Energia do fóton
f_{abs}		Coefficiente de absorção de radiação incidente
F	#moléculas/m ² s	Fluxo de oxidante
Fe		Ferro
FZ		Float Zone (fusão de zona)
G	cm ⁻³ /s	Taxa de geração de portadores minoritários
GaAs		Arsenieto de gálio
G_{SS}	cm ⁻³ /s	Taxa de geração de portadores minoritários em condições SS
G_{QSS}	cm ⁻³ /s	Taxa de geração de portadores minoritários em condições QSS
h	m/h	Coefficiente de transporte de massa em fase gasosa
HCl		Cloreto de hidrogénio
HF		Ácido fluorídrico
HNO ₃		Ácido nítrico
H ₂		Molécula de Hidrogénio
I	A	Corrente eléctrica
ILM		Mapeamento do tempo de vida por infra-vermelho
I_L	A	Corrente derivada da radiação electromagnética incidente
InP		Fosforeto de índio
I_s	A	Corrente de saturação ou corrente no escuro
I.V.		Infra-vermelho
k		Constante de proporcionalidade que depende da taxa de reacção do processo de oxidação
K_{max}	eV	Energia cinética máxima do fotoelectrão
LDR	Ω	Resistência dependente de luz
MCD	cm ⁻³	Densidade de portadores minoritários de carga
MG-Si		Silício de grau metalúrgico
mono-Si		Silício monocristalino
multi-Si		Silício multicristalino
n	cm ⁻³	Concentração de electrões
n_0	cm ⁻³	Concentração de electrões em equilíbrio termodinâmico
n_1	cm ⁻³	Concentração de electrões em equilíbrio quando $E_F=E_T$
N_1	#moléculas/m ²	Moléculas oxidantes incorporadas numa unidade de camada de óxido
Na		Sódio
N_{ph}	#fótons/cm ²	Fluxo de fótons incidentes
N_T	cm ⁻³	Densidade de impurezas e defeitos

p	kg·m/s	Momento linear
p	cm ⁻³	Concentração de buracos
ppmv		Partes por milhão por volume
ppm		Partes por milhão
p ₀	cm ⁻³	Concentração de buracos em equilíbrio termodinâmico
p ₁	cm ⁻³	Concentração de buracos em equilíbrio quando E _F =E _T
Pb		Chumbo
Pt		Platina
PC		Fotocondutância
PECVD		Deposição química em vapor auxiliada com plasma
PL		Fotoluminescência
PV		Energia solar fotovoltaica
QSS		Estado quase-estacionário
QSSPC		Fotocondutância quase-estacionária
QSSPL		Fotoluminescência quase-estacionária
rpm		Rotações por minuto
RF		Radio frequência
S _r	cm/s	Velocidade de recombinação à superfície
S _n	cm/s	Velocidade de recombinação dos electrões à superfície
S _p	cm/s	Velocidade de recombinação dos buracos à superfície
S _{max}	cm/s	Velocidade máxima de recombinação à superfície
Si		Silício
SiHCl ₃		Triclorosilano
SiO ₂		Dióxido de silício
SoG-Si		Silício de grau solar
SRH		Shockley-Read-Hall
S	cm	Distância entre eléctrodos
SS		Estado estacionário
t	s	Tempo
T	Kelvin	Temperatura
TiO ₂		Dióxido de titânio
TR		Estado transiente
TRPC		Fotocondutância transiente
U	cm ⁻² /s	Taxa de recombinação
U _{Auger}	cm ⁻² /s	Taxa de recombinação de Auger
U _{rad}	cm ⁻² /s	Taxa de recombinação radiactiva
U _s	cm ⁻² /s	Taxa de recombinação à superfície
U.V.		Ultra-violeta
V	V	Tensão
VDE		Associação das tecnologias eléctrica, electrónica &

		informação
x_0	nm	Espessura do óxido
W	μm	Espessura da <i>wafers</i>
Zn		Zinco
ρ	Ωcm	Resistividade
ρ'	Ωcm^{-1}	Resistividade por área
λ	Nm	Comprimento de onda
ν	Hz	Frequência da luz incidente
τ_{Auger}	μs	Tempo característico de recombinação de Auger
τ_b	μs	Tempo de vida em volume dos portadores minoritários
τ_{eff}	μs	Tempo de vida efectivo dos portadores minoritários
τ_{n0}	μs	Constante de tempo de captura de electrões
τ_{p0}	μs	Constante de tempo de captura de buracos
τ_{rad}	μs	Tempo característico de recombinação radiativo
τ_s	μs	Tempo de vida à superfície dos portadores minoritários
τ_{SS}	μs	Tempo de vida dos portadores minoritários em condições SS
τ_{SRH}	μs	Tempo característico de recombinação SRH
τ_{QSS}	μs	Tempo de vida dos portadores minoritários em condições QSS
τ_{PCD}	μs	Tempo de vida dos portadores minoritários em condições TR
Δn	cm^{-3}	Excesso de concentração de electrões
Δp	cm^{-3}	Excesso de concentração de buracos
$\Delta\sigma$	Ω^{-1}	Fotocondutância eléctrica
	S	
σ	Ω^{-1}/cm	Fotocondutividade eléctrica
σ_0	Ω^{-1}/cm	Condutividade de equilíbrio termodinâmico
σ_n, σ_p	cm^2	Secções eficazes de captura de electrões e buracos
σ_{ns}, σ_{ps}	cm^2	Secções eficazes de captura à superfície de electrões e buracos
$\mu\text{W-PCD}$		Decaimento da fotocondutância por detecção de micro-ondas
ϕ	eV	Função de trabalho
χ	eV	Electroafinidade

1. Introdução

1.1 Enquadramento geral e motivação

O trabalho desenvolvido neste estudo insere-se na necessidade de investigação de soluções alternativas aos combustíveis fósseis para a produção de energia eléctrica.

O século XX marcou pelos inúmeros avanços tecnológicos especialmente com a introdução de sistemas eléctricos em grande escala. Com o aparecimento da turbina a vapor e do motor eléctrico os combustíveis fósseis tornaram-se a principal fonte de energia primária mundial. O aparecimento destes sistemas proporcionou uma maior qualidade de vida da civilização levando ao aumento exponencial da população e do consumo. De 1900 até 2000 a população quase quadruplicou e o consumo de energia primária aumentou mais de 16 vezes (Smil, 2000). Esse resultado pode ser visto na figura 1.1.

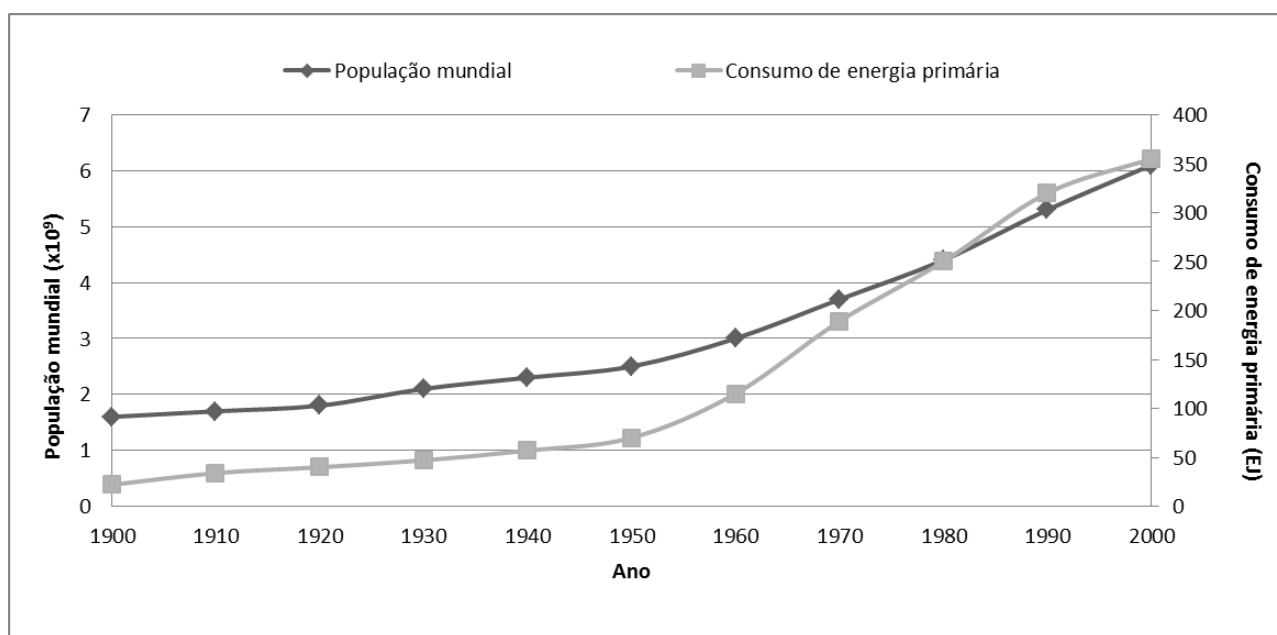


Fig. 1.1 – Evolução do consumo de energia primária e da população mundial no século XX (Smil, 2000)

Nota: 1 EJ = 10^{18} J

Os combustíveis fósseis são uma fonte de energia primária, constituída essencialmente por átomos de carbono, que se formaram por decomposição da matéria orgânica presente na natureza. São usados como combustíveis: o carvão, o petróleo e o gás natural.

A figura 1.2 mostra que até metade do século XX, a energia primária mais utilizada era o carvão, derivado principalmente da introdução das máquinas a vapor e aquecimento doméstico a carvão. A década de 50 caracterizou-se pela descoberta de novas reservas e introdução de subsídios políticos e governamentais, e a partir dos anos 60, o petróleo e o gás natural passaram a ser as principais fontes de energia primária a nível mundial (Hefner III, 2002).

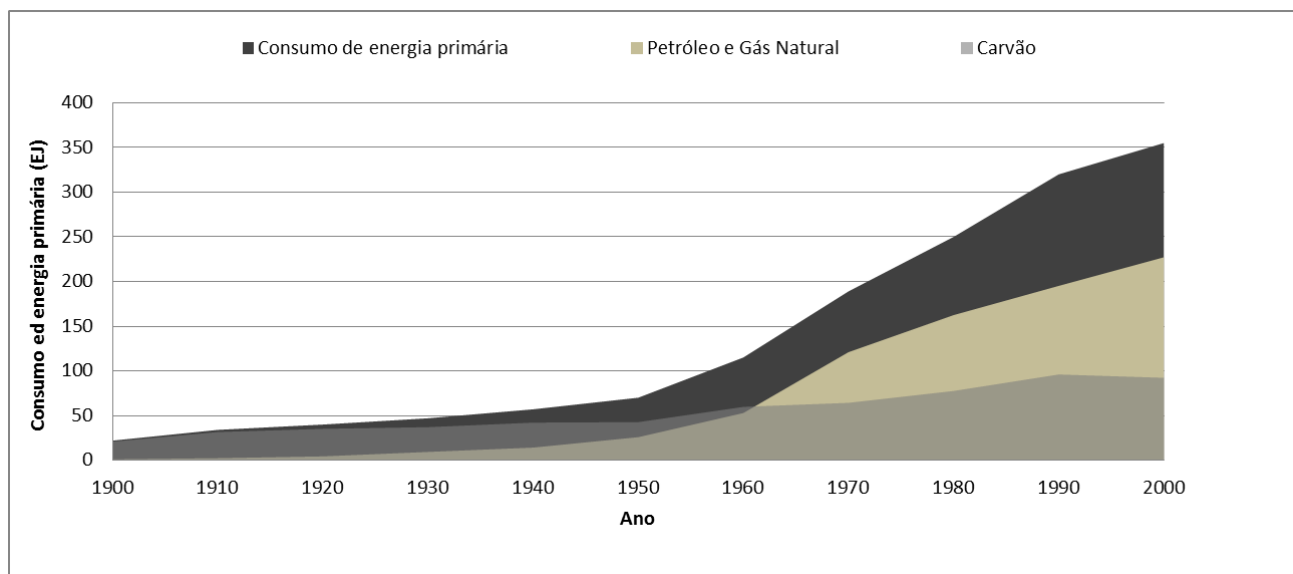


Fig. 1.2 – Consumo de energia primária: carvão, petróleo e gás natural no século XX (Smil, 2000)

Como o petróleo, o gás natural e o carvão são fontes de energia limitadas e esgotáveis, as reservas acumuladas durante milhões de anos começam a ter dificuldade em acompanhar o crescimento contínuo do consumo e da população. Acresce ainda o problema da poluição derivada da utilização desses recursos. Na figura 1.3 é possível verificar a evolução das emissões mundiais de CO₂ durante o século XX.

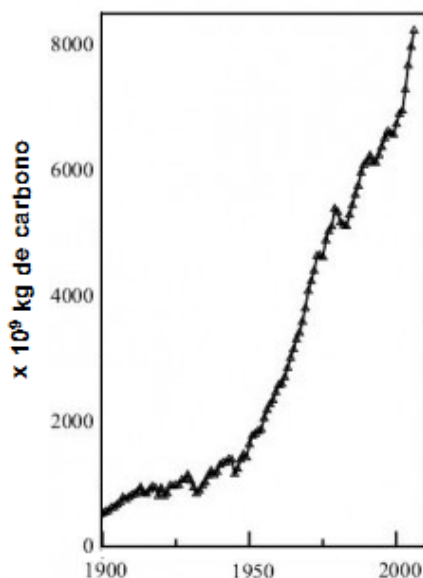


Fig. 1.3 – Evolução das emissões mundiais de CO₂ derivadas da queima de combustíveis fósseis durante o século XX. Este gás com efeito de estufa contribuí significativamente para o aquecimento global sendo o mais abundante de origem antropogénica (CDIAC, 2006)

O nevoeiro fotoquímico nas grandes cidades, os gases tóxicos libertados para a atmosfera e o aquecimento global são algumas das consequências nefastas que resultam do consumo excessivo de combustíveis fósseis e que têm implicações directas na qualidade de vida de todos os seres vivos na Terra. É portanto necessário ir ao encontro de soluções alternativas de energia que sejam renováveis e não poluentes.

Com a subida do preço do petróleo nos anos 70, a procura de energias alternativas renováveis intensificou-se. No entanto o impacto real dessa procura foi muito reduzido até ao ano 2000, face àquilo que era espectável, devido à redução dos preços do petróleo. O século XXI marcou uma nova era de interesse para as energias renováveis, devido ao aumento do preço do petróleo, principalmente de 2003 até 2008 (EIA, 2010), conjugado com as preocupações ambientais.

De entre as alternativas de origem renovável, as que tiveram um maior crescimento na primeira década do século XXI foram a energia eólica e a energia solar fotovoltaica (PV), ambas com um aumento de mais de 14 vezes (Gelman, 2010) na geração de energia eléctrica. Na figura 1.4 é possível verificar a evolução da capacidade instalada das energias renováveis utilizadas para a produção de electricidade no mundo.

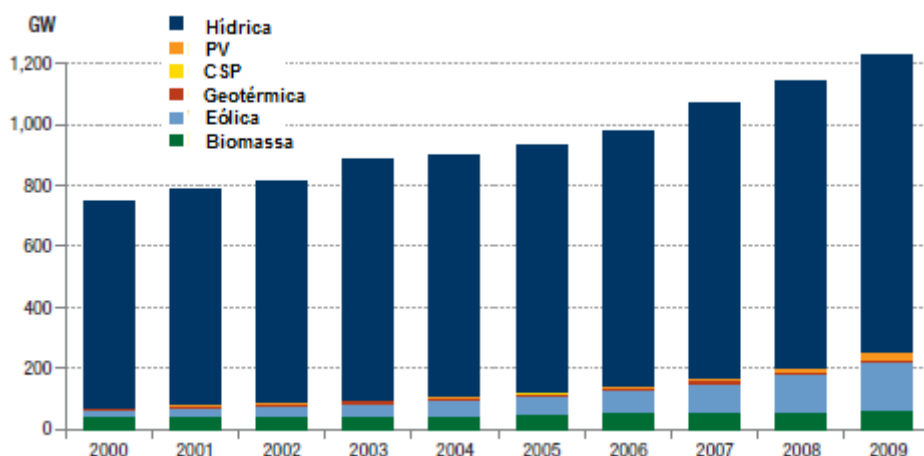


Fig. 1.4 – Evolução da capacidade instalada das energias renováveis utilizadas para a produção de energia eléctrica no Mundo na primeira década do século XXI (Gelman, 2010)

Dado que a energia hídrica é de longe a energia renovável com maior capacidade instalada, na figura 1.5 exclui-se essa energia, para se perceber melhor a evolução das outras energias alternativas.

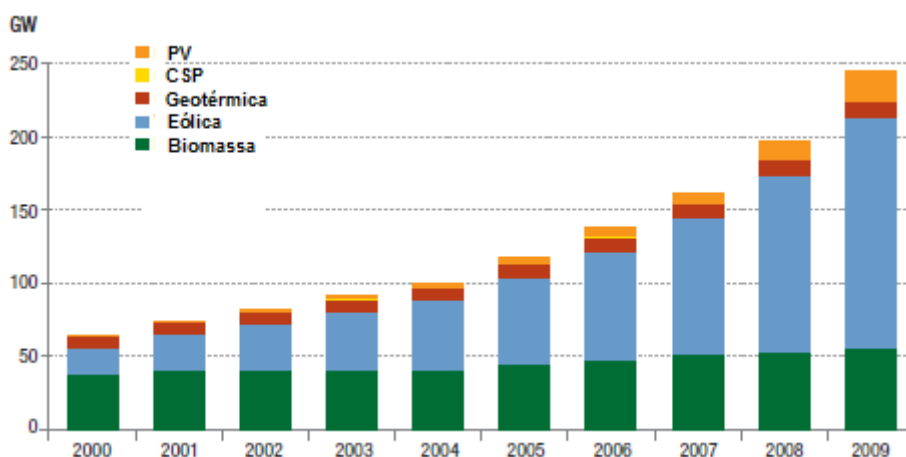


Fig. 1.5 – Evolução da capacidade das energias renováveis utilizadas para a produção de energia eléctrica no Mundo na primeira década do século XXI excluindo a energia hídrica (Gelman, 2010)

O estudo apresentado nesta dissertação recai sobre a energia fotovoltaica.

Energia Fotovoltaica

A tecnologia fotovoltaica converte energia solar em energia eléctrica a partir do efeito fotoelétrico. Os módulos fotovoltaicos são constituídos por células solares feitas a partir de materiais semicondutores. O efeito fotoelétrico será explicado de uma forma mais detalhada na secção 1.2.

A energia fotovoltaica pode então ser encarada como uma solução alternativa aos combustíveis fósseis devido às vantagens que apresenta do ponto de vista ambiental, tecnológico e económico.

O Sol é uma fonte de energia limpa, isto é, não implica a emissão de gases tóxicos e é ilimitada do ponto de vista da utilização. Por outro lado, a tecnologia pode ser explorada em zonas isoladas na Terra e utilizada para diferentes aplicações. Tem um tempo de vida longo e baixo custo nas manutenções. A nível económico potencia a criação de emprego e o desenvolvimento de vários sectores e, à medida que a eficiência aumenta e os custos de produção baixam, a tecnologia fotovoltaica torna-se cada vez mais viável na substituição dos combustíveis fósseis como principais produtores de energia eléctrica (Reis, 2008).

Em 2009 a Alemanha liderava a capacidade instalada de painéis fotovoltaicos, no mundo, seguida da Espanha, Japão, E.U.A. e Itália, como se pode ver pela figura 1.6.

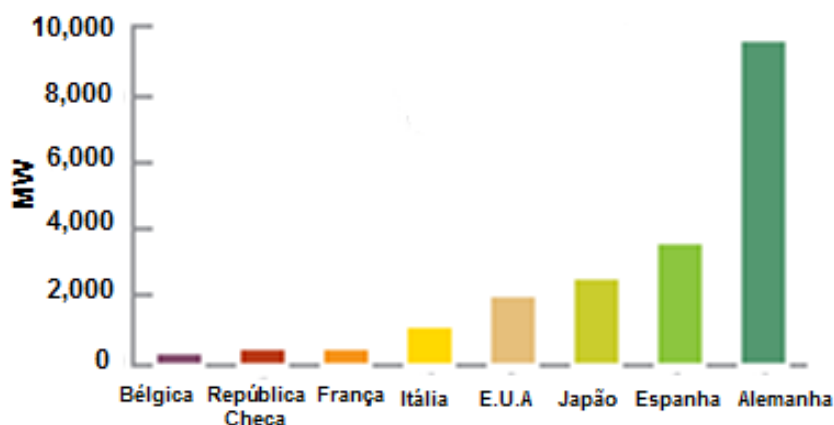


Fig. 1.6 – Países do Mundo com maior capacidade instalada em PV em 2009 (Gelman, 2010).

Portugal é um país com forte dependência externa de energia primária, no entanto é dos países da Europa com melhores condições para a utilização da energia solar.

O desenvolvimento da tecnologia fotovoltaica em Portugal não conseguiu acompanhar, por exemplo, a vizinha Espanha principalmente devido à complexidade nas políticas energéticas implementadas pelos governos em gestão (Virgílio, 2009). Só em 2007 e 2008 é que a capacidade instalada sofreu um *boom*, como se pode ver pela figura 1.7, mas principalmente derivado da construção das grandes centrais de Serpa e Amareleja.

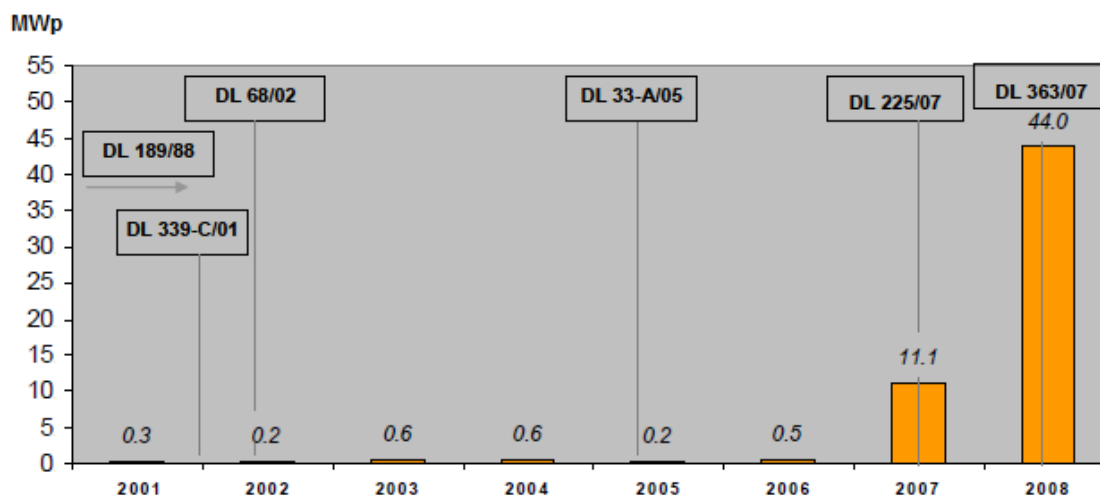


Fig. 1.7 – Capacidade instalada em PV na rede em Portugal de 2001 até 2008. A produção máxima possível de um gerador fotovoltaico é definida como a sua potência máxima ou potência de pico medida em Wp (watt-pico) (Virgílio, 2009)

O potencial mundial das várias energias alternativas não solares para a produção de energia eléctrica é imenso. Apesar disso a figura 1.8 mostra que é fundamental o recurso à energia solar fotovoltaica para que o nível das emissões antropogénicas de CO₂ estabilize.

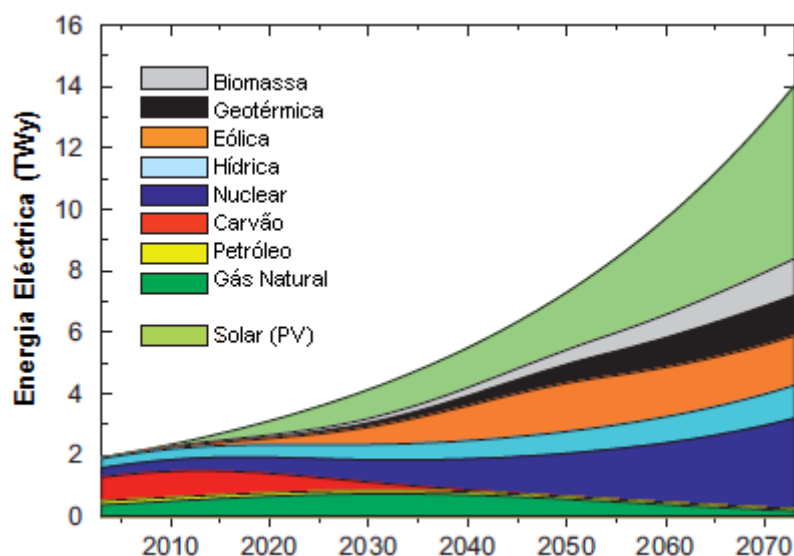


Fig. 1.8 – Projecção de energia eléctrica produzida mundialmente por origem durante o século XXI. A área a verde claro representa a energia eléctrica “limpa” necessária para (1) manter os objectivos de uma concentração de CO₂ de 450 ppmv¹ e (2) fazer face às necessidades para o desenvolvimento de uma economia sustentável (Feltrin & Freundlich, 2007)

Nota: 1 TWy = 8766 TWh

¹ 450 ppmv CO₂ = 872 mg/m³ CO₂ (Lenntech)

Um dos objectivos da investigação em PV é aumentar a sua competitividade face às outras fontes renováveis alternativas, tornando-a economicamente mais sustentável. O estudo apresentado nesta dissertação enquadra-se no melhoramento de técnicas e instrumentos de medida dos parâmetros de caracterização das *wafers* de silício, que constituem parte fundamental das células fotovoltaicas. Particularmente pretende-se fazer a comparação entre dois sistemas de medida, já existentes, o WCT-120 da *Sinton Instruments* e o WT-1000 da *Semilab Semiconductors*.

1.2 O efeito fotoeléctrico e a célula solar

O efeito fotoeléctrico foi descoberto pela primeira vez em 1839 por Alexandre-Edmond Becquerel quando este estudava o efeito da luz nas células electrolíticas. Este físico francês descobriu que ao iluminar um eléctrodo metálico de platina, com diferentes tipos de luz, causava a emissão de electrões da sua superfície (fotoelectrões), produzindo pequenas quantidades de corrente eléctrica. Os melhores resultados eram obtidos para luz U.V. ou azul. A experiência de Becquerel, representada na figura 1.9, mostrou pela primeira vez a forte relação entre a luz e as propriedades electrónicas dos materiais.

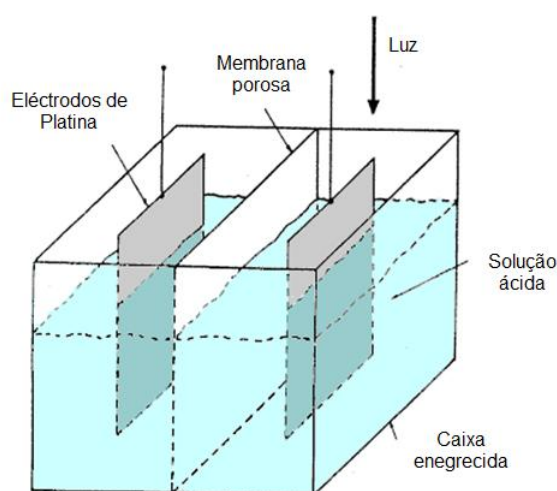


Fig. 1.9 – Diagrama do aparato descrito por Becquerel em 1839. Os eléctrodos de platina eram revestidos com materiais semicondutores sensíveis à luz, isto é, materiais que se modificam química ou fisicamente com a exposição luminosa, como o AgCl ou AgBr, e a solução aquosa era de HNO_3 (PVCDROM) (Silva, 2010) (Khan, 2001)

Algumas das consequências do efeito fotoeléctrico não eram explicadas pela física clássica, nomeadamente (Serway & J., 2010):

1) Dependência do nível de ejeção de fotoelectrões com a frequência da luz incidente

Independentemente da intensidade da luz incidente, se a sua frequência for inferior à frequência característica do material que está a ser iluminado, então não são gerados fotoelectrões. Este facto está em contradição com a teoria clássica que diz apenas que o efeito fotoeléctrico pode ocorrer em todas as frequências desde que a intensidade da luz seja elevada o suficiente;

2) Dependência da energia cinética dos fotoelectrões com a frequência da luz incidente e com a intensidade da luz

A energia cinética máxima dos fotoelectrões aumenta com o aumento da frequência da luz incidente. Pela teoria clássica supostamente não existe qualquer relação entre a frequência da luz e a energia cinética do fotoelectrão;

A energia cinética máxima dos fotoelectrões é independente da intensidade da luz. A teoria clássica diz que os electrões deveriam absorver energia das ondas electromagnéticas de forma continua e, por isso, aumentando a intensidade da luz incidente no metal deveria ser transferida ao electrão energia a uma taxa mais elevada e os fotoelectrões deveriam ser ejectados com uma energia cinética maior;

3) Intervalo de tempo entre a incidência da luz e a ejeção de fotoelectrões

Os fotoelectrões são emitidos da superfície metálica quase instantaneamente (menos de 1 ns depois de a superfície ser iluminada) mesmo para baixas intensidades de luz. Pela teoria clássica, para baixas intensidades de luz, deveria haver um intervalo de tempo mensurável desde que a luz é ligada até aos fotoelectrões serem ejectados do metal, para que os electrões absorvam a energia da radiação incidente antes de adquirirem energia cinética suficiente para deixar o metal.

Em 1905 Albert Einstein explicou o efeito fotoelétrico, no mesmo ano em que publicou a teoria especial da relatividade, e estabeleceu a base teórica para a sua compreensão, extendendo o conceito de quantização de energia de Planck para ondas electromagnéticas. Apesar disso, só o desenvolvimento da mecânica quântica e física do estado sólido, em meados do século XX, permitiu a sua completa compreensão (Mah, 1998).

Independentemente da sua fonte, a luz pode ser considerada como um fluxo de quanta (Serway & J., 2010). Actualmente chamamos a esse quanta, fotões. Cada fotão tem uma energia discreta E_γ que é dada pela equação 1.1,

$$E_\gamma = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.24\text{eV}}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (1.1)$$

em que h é a constante de Planck, ν a frequência da luz incidente, c a velocidade da luz no vácuo e λ o comprimento de onda da luz incidente.

O espectro solar cobre todos os comprimentos de onda no intervalo entre os raios I.V. até aos U.V. como se pode ver pela figura 1.10.

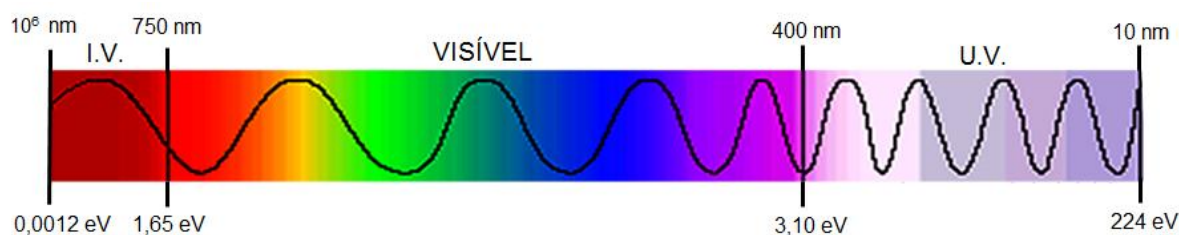


Fig.1.10 – Espectro electromagnético no intervalo dos raios I.V. até aos raios U.V. O comprimento de onda das radiações, na parte cima da figura, está em nm e a energia quântica dos fotões, em baixo, está em eV. (GSU)

Nota: $1\text{eV}=1,602\times 10^{-19}\text{J}$

Sabemos que apenas 30% da luz incidente numa célula solar pertence ao intervalo visível, mais de 50% pertence ao intervalo dos I.V. (Kim, 2009). A figura 1.11 mostra, para condições AM1.5G, isto é, para aplicações terrestres incluindo luz directa e difusa (1000W/m^2), as regiões do visível e do I.V. que têm interesse na conversão de energia solar em energia eléctrica.

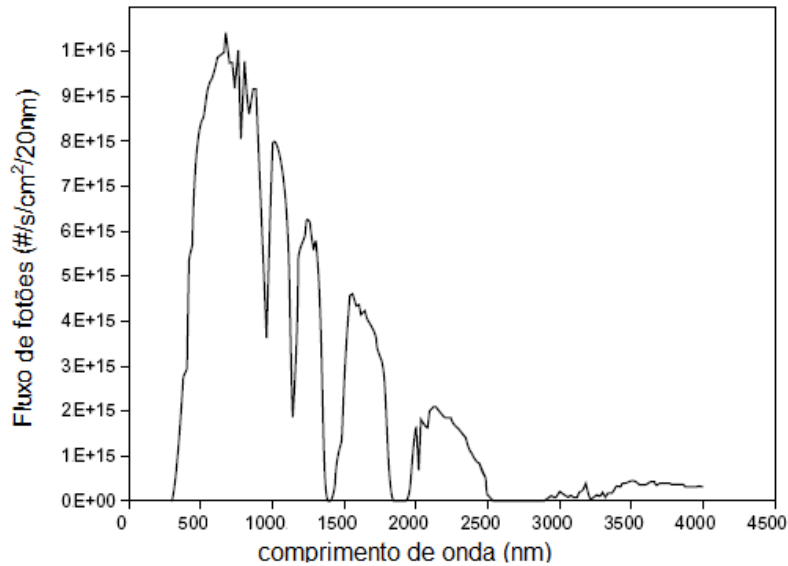


Fig. 1.11 – Espectro de energia solar para AM1.5G em termos fluxo de fótons para uma largura de banda de 20 nm. Esta largura de banda foi utilizada para converter a irradiância espectral em número de fótons por segundo por cm^2 (Fonash, 2010)

O modelo de Einstein assume que quando um fóton atinge uma superfície metálica este transfere toda a sua energia para um electrão do material. Um fotoelectrão que não sofreu nenhuma colisão com outros átomos do material antes de escapar para a atmosfera, terá uma energia cinética máxima $K_{\text{máx}}$. A equação do efeito fotoelétrico é dada por:

$$K_{\text{máx}} = h\nu - \phi \quad (1.2)$$

Onde,

$$\phi = h\nu_c \quad (1.3)$$

ϕ é a função trabalho do metal. É uma medida característica do material que define a barreira de potencial que os electrões têm de vencer, para deixarem o material, colocando-os ao nível do vácuo.

Tab. 1.1 – Funções trabalho de alguns metais. Estes valores podem variar dependendo da cristalinidade do metal, ou seja, se é mono ou policristalino, e ainda consoante a face de onde os electrões são ejectados nos metais cristalinos (Serway & J., 2010)

Metal	ϕ (eV)
Na	2.46
Al	4.08
Fe	4.50
Cu	4.70
Zn	4.31
Ag	4.73
Pt	6.35
Pb	4.14

A partir deste momento já é possível responder às questões anteriores que a física clássica ou a teoria das ondas luminosas não conseguiam (Serway & J., 2010).

1) Dependência do nível de ejeção de fotoelectrões com a frequência da luz incidente

O facto de não existirem fotoelectrões no caso em que a frequência da luz incidente é inferior à frequência característica do material, está relacionado com a obrigatoriedade de $h\nu > \phi$ para que os electrões consigam sair do metal. O comprimento de onda característico do material é

$$\lambda_c = \frac{c}{\nu_c} \quad (1.4)$$

Logo vem $\lambda_c = \frac{c}{\frac{\phi}{h}} \Leftrightarrow \lambda_c = \frac{hc}{\phi}$. Fotões com comprimentos de onda maiores que λ_c não resultam na emissão de fotoelectrões;

2) Dependência da energia cinética dos fotoelectrões com a frequência da luz incidente e com a intensidade da luz

A independência da intensidade da luz na energia cinética pode ser entendida com o seguinte argumento: se a intensidade da luz duplica, o número de fotões também duplica, o que leva a que o número de fotoelectrões emitidos também duplique. Apesar disso a sua energia cinética máxima permanece a mesma (eq. 1.2) dependendo apenas de ν e ϕ . Assim, se a frequência da luz incidente aumentar, a energia cinética dos fotoelectrões também aumenta;

3) Intervalo de tempo entre a incidência da luz e a ejeção de fotoelectrões

A questão da emissão dos fotoelectrões ser quase instantânea está relacionada com o facto de a luz ser constituída por pequenos pacotes de energia chamados fotões e de a relação de interacção entre fotões e electrões ser 1:1. Ou seja, mesmo que a intensidade da luz seja baixa, isto é, o número de fotões seja menor, cada fotão se tiver uma frequência superior à frequência característica do metal, tem energia suficiente para ejectar um electrão imediatamente.

As células solares funcionam por efeito fotovoltaico, que tem por base a teoria do efeito fotoeléctrico e, como já foi referido, são constituídas por materiais semicondutores. Para se compreender bem o estudo dos processos ópticos em semicondutores, isto é, o estudo das interacções da luz com os constituintes de um material, nomeadamente, iões, electrões, impurezas, outros defeitos etc., é preciso compreender a teoria das bandas de energia.

Além das bandas de condução e de valência, os semicondutores, ao contrário dos metais, são caracterizados por terem uma banda de energia proibida a que chamamos *bandgap* (Silva et al., 2004) e que pode ser vista na figura 1.12.

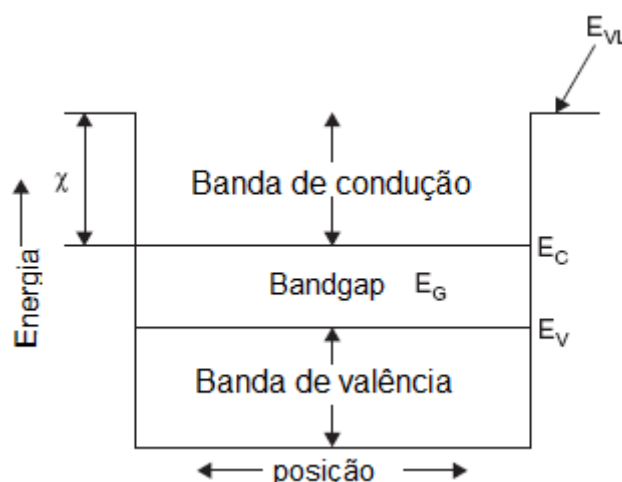


Fig. 1.12 – Esquema das bandas de valência e condução disponíveis num semicondutor como função da posição. A energia de referência é a energia de vácuo E_{VL} (energia necessária para escapar do material). A quantidade χ designa-se por electroafinidade e é a energia necessária para promover um electrão do nível mais baixo da banda de condução até à energia de vácuo. A função de trabalho ϕ da tabela 1.1 é dada pela expressão $\phi = \chi + E_G$ ou $\phi = E_{VL} - E_F$. Notar que nos metais $E_G=0$ e que a energia de Fermi (E_F) é a energia do nível mais energético ocupado (Fonash, 2010)

À temperatura de zero absoluto (0 Kelvin), a banda de valência está preenchida com electrões de valência e a banda de condução está vazia. Se os electrões deixarem a banda de valência, por exemplo por absorção de um fotão, no seu lugar fica um buraco que actua como uma partícula positiva. O número de buracos na banda de valência é igual ao número de estados desocupados.

Tanto os buracos, na banda de valência, como os electrões, na banda de condução, são portadores de carga livres, isto é, estão em estados deslocalizados e podem mover-se livremente pelo material através da acção de um campo eléctrico. Se todos os electrões (n), da banda de condução, tiveram origem nos buracos (p), da banda de valência, diz-se que o material é intrínseco e vem $n = p$.

Se introduzirmos impurezas com mais um electrão de valência que o material intrínseco puro, obtemos um semicondutor tipo-n. Se por outro lado introduzirmos impurezas com menos um electrão de valência que o material intrínseco puro, obtemos um material semicondutor tipo-p². A este processo de introdução de impurezas na rede cristalina de um semicondutor puro chama-se dopagem.

Se juntarmos dois semicondutores com a mesma *bandgap* mas com dopagem diferente obtemos uma junção pn. A figura 1.13 mostra o esquema de uma junção pn em equilíbrio térmico.

² Os materiais dopados tipo-p são mais utilizados na electrónica de portadores minoritários porque os electrões têm uma mobilidade superior à dos buracos (Ghandhi, 1994)

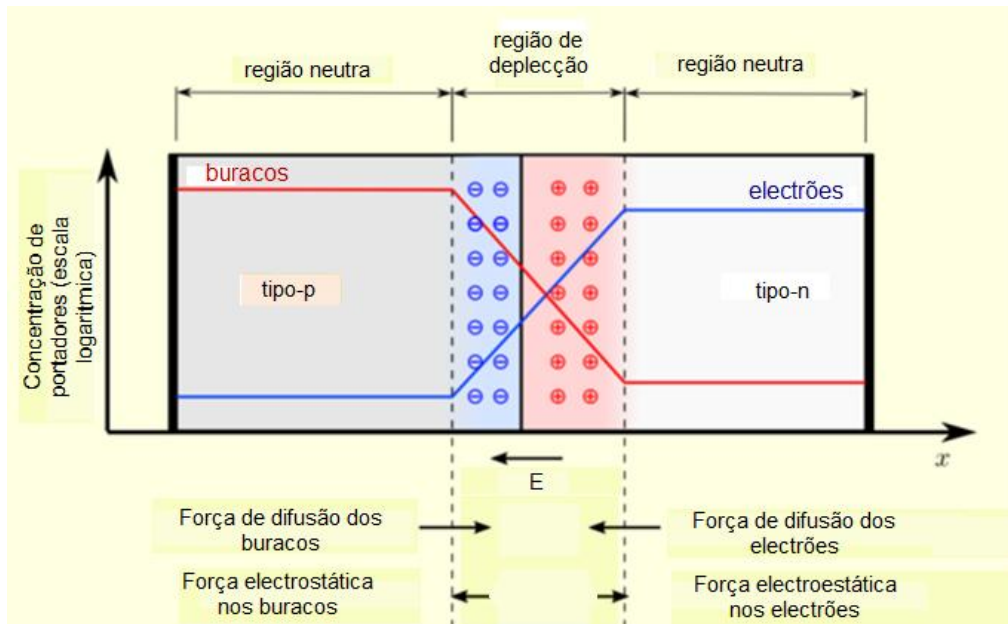


Fig. 1.13 – Esquema da junção pn em equilíbrio térmico. Nas regiões neutras o campo eléctrico não existe (Wikipédia, Junção pn)

A existência de um gradiente de concentração de electrões e buracos, provoca a sua difusão, em cada lado da junção, com o sentido da maior para a menor concentração. Quando o equilíbrio é atingido, surge um campo eléctrico na região de interface dos materiais derivado da recombinação dos electrões com os buracos. O processo de recombinação será explicado de uma forma mais detalhada no capítulo 2 e, neste momento, o que é importante reter é que a recombinação é o processo inverso à geração.

O campo eléctrico criado é caracterizado por uma barreira de potencial entre as duas regiões que tem o nome de potencial de contacto. Como resultado, os portadores de carga maioritários, de cada um dos lados da junção, ficam impedidos de atravessar a junção sendo repelidos pela região espacial de carga com o mesmo sinal. A proximidade da junção fica desprovida de portadores de carga e tem o nome de zona de depleção. A consequência é o encurvamento das bandas de energia como mostra a figura 1.14.

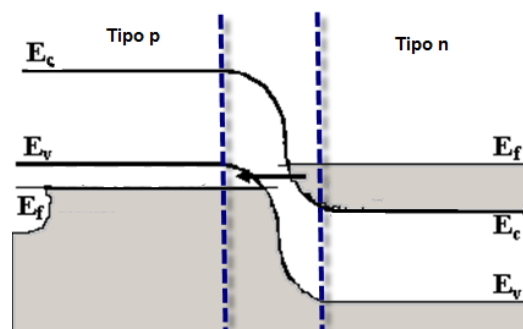


Fig. 1.14 – Esquema do encurvamento das bandas de energia na junção pn. A seta indica o sentido do campo eléctrico e o tracejado a azul delimita a região de depleção (Rebello et al., 1997)

Desta forma, só atravessam a junção os portadores maioritários com energia suficiente para vencer a barreira de potencial e os portadores minoritários que ficam sujeitos à acção do campo eléctrico.

Quando a junção é iluminada, gera-se um par electrão-buraco, ou seja, os electrões da banda de valência podem ser excitados para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência.

O material torna-se condutor da corrente eléctrica. Quando a junção deixa de ser iluminada, ocorre a recombinação do par e os electrões excitados voltam novamente para a banda de valência, tornando o material electricamente isolante. Neste sentido, só uma radiação com energia superior à *bandgap* será efectivamente aproveitada. A figura 1.15 mostra o esquema de funcionamento de uma célula solar típica.

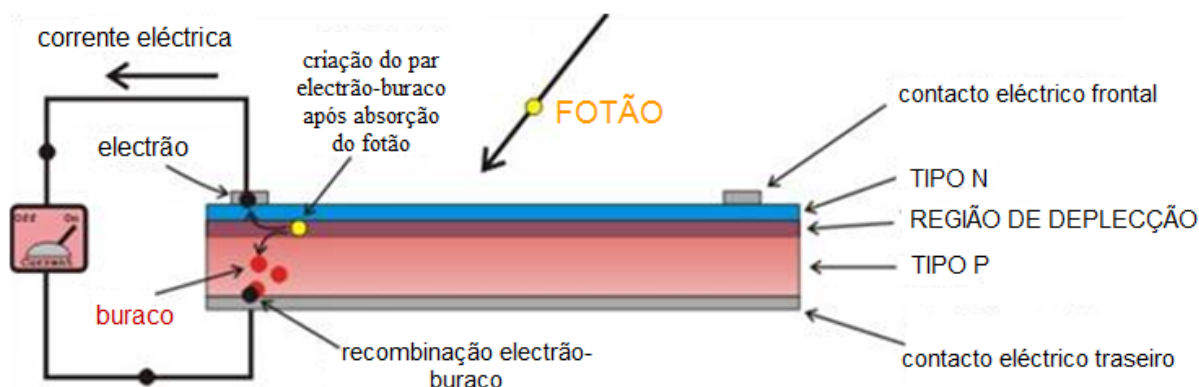


Fig. 1.15 – Esquema do funcionamento de uma célula solar típica. Conversão de energia solar em energia eléctrica através da junção pn (Castellano, 2011)

Antes de se recombinarem, os electrões e os buracos podem deslocar-se até à região de depleção sendo acelerados, pelo campo eléctrico na interface, de um lado para o outro da junção, até aos contactos metálicos, contribuindo com uma corrente I_L que terá o mesmo sentido que a corrente de saturação I_s . Neste sentido, e de uma forma simplista, nas células solares a conversão de energia solar em energia eléctrica dá-se essencialmente em quatro etapas (Fonash, 2010):

1. Absorção de luz pelo material que causa uma transição de um estado de menor energia para um estado excitado;
2. Geração de portadores de carga livres (par electrão-buraco) nas bandas de condução e valência;
3. Transporte das cargas, que resulta no movimento dos electrões num sentido e dos buracos no sentido oposto, ou seja, geração de corrente eléctrica;
4. Retorno do electrão do estado excitado para o estado fundamental, fechando o ciclo.

1.3 Estado da arte dos materiais para PV

As células fotovoltaicas são feitas a partir de materiais semicondutores.

Cada material tem características particulares que influenciam o desempenho das células, nomeadamente, diferentes eficiências na absorção de luz, na conversão de energia, na tecnologia de fabrico e nos custos de produção. Assim, o material que constitui a célula solar irá determinar a sua eficiência e custo.

A razão entre eficiência e custo é um dos parâmetros mais importantes para a escolha acertada de uma solução energética alternativa. Por essa razão algumas empresas da indústria solar apostam no aumento da eficiência e na redução dos custos no sentido de se tornarem mais competitivas.

Os materiais de uma célula solar podem dividir-se de acordo com a figura 1.16.

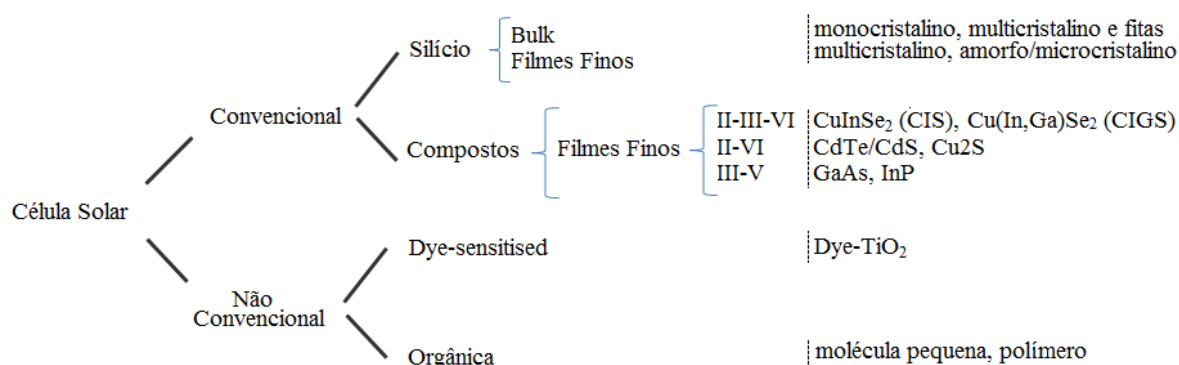


Fig. 1.16 – Materiais convencionais e não convencionais que constituem as células solares. As *dye-sensitised* são sensibilizadas com tinta corante e pertencem à categoria de filmes finos. As orgânicas são feitas a partir de sólidos orgânicos (ao contrário do silício que é inorgânico) e podem conter tanto regiões cristalinas como amorfas dependendo do procedimento de fabricação do material (EERE) (UT-Battelle, 2009)

Em 2010, o silício cristalino representou 87,6% das células solares: 33,2% monocristalino, 52,9% multicristalino e 1,5% sob a forma de fitas (Nitol Solar).

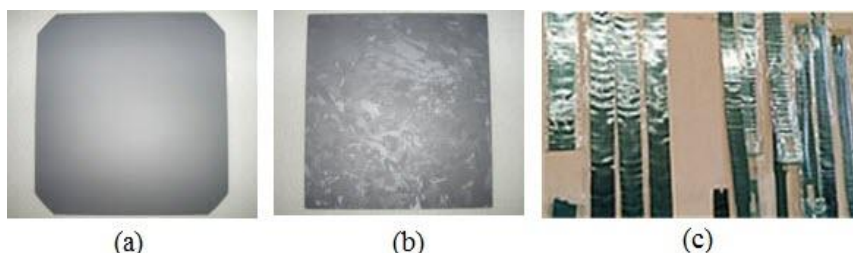


Fig. 1.17 – Silício cristalino: (a) *wafer* monocristalina, (b) *wafer* multicristalina e (c) sob a forma de fita

Os restantes 12%, aproximadamente, constituem os filmes finos, de silício e de materiais compostos aplicados em várias camadas. As tecnologias não convencionais estão ainda em fase de estudos e apesar de prometerem elevadas eficiências a baixos custos não terão expressão significativa nos próximos 10 anos (Proença, 2007). Assim, a tecnologia fotovoltaica continua a ser dominada pelo silício cristalino.

O silício é um material que está largamente disponível na natureza, sendo o segundo mais abundante na crosta terrestre logo a seguir ao oxigénio (Lee, 2003). Além disso, a sua tecnologia de processamento atingiu já elevados graus de maturidade por ser um semiconductor muito importante na indústria electrónica. A energia da *bandgap* a 25°C é 1.12eV (Beloto, 1983), um valor baixo muito útil que permite uma maior absorção de energia do espectro solar, como se pode ver pela figura 1.18.

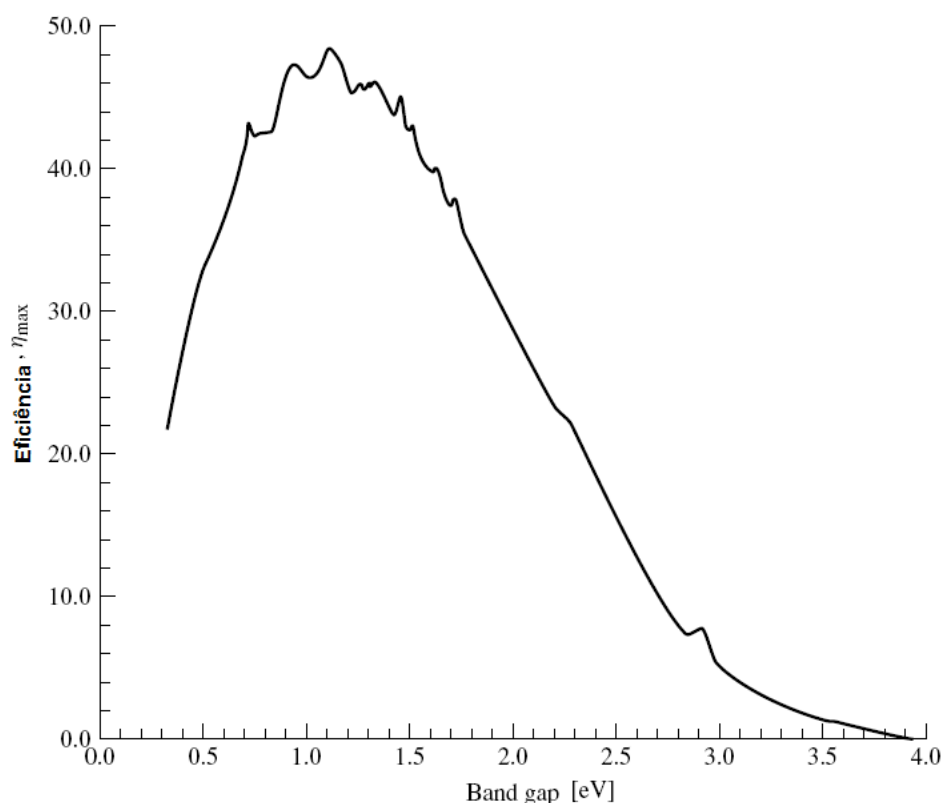


Fig. 1.18 – Eficiência teórica máxima como função da *bandgap* de um semiconductor para um espectro solar AM1.5G (Gray, 2003)

Por outro lado, o carácter indirecto da *bandgap*, na figura 1.19, faz com que o processo de recombinação radiativo seja muito mais lento e que a luz penetre mais profundamente no material (Gray, 2003).

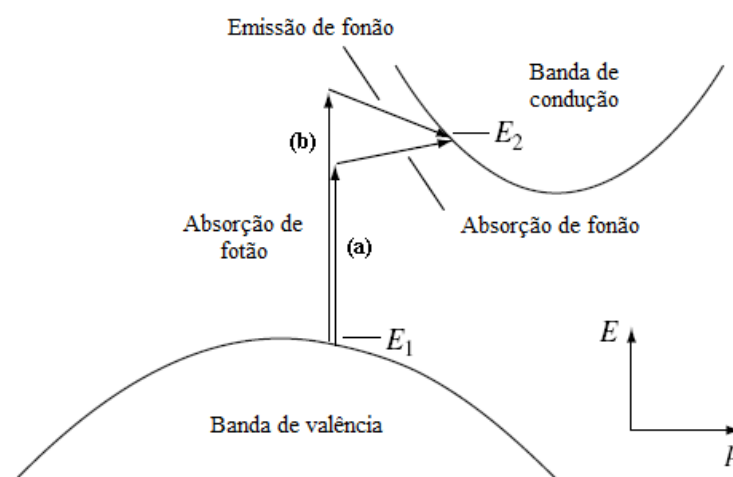


Fig. 1.19 – Carácter indirecto da *bandgap* do semiconductor de silício. (a) Absorção de um fóton com energia menor que a *bandgap* e (b) absorção de um fóton com energia maior que a *bandgap*. Em cada um dos casos a conservação da energia e do momento linear é feita pela absorção e emissão de um fonão, respectivamente (Gray, 2003)

Apesar destas vantagens, o custo do substrato do silício cristalino continua a representar uma parte significativa dos custos totais de um módulo fotovoltaico (CTM Group, 2011). Actualmente esse valor representa em média 0.83€/Watt (PVInsights, 2011) e em 2009 representou cerca de 54% do custo total de uma instalação solar fotovoltaica (Wadia et al., 2009).

Existem duas formas diferentes de tornar a tecnologia mais competitiva: (1) aumentar a eficiência na conversão de energia e (2) reduzir os custos totais. Estes últimos podem ser concretizados, primeiro, pela redução da espessura da *wafer* e, segundo, pela redução nos custos das pastas de metalização dos contactos metálicos das células.

A figura 1.20 mostra a tendência na redução da espessura das *wafers*.

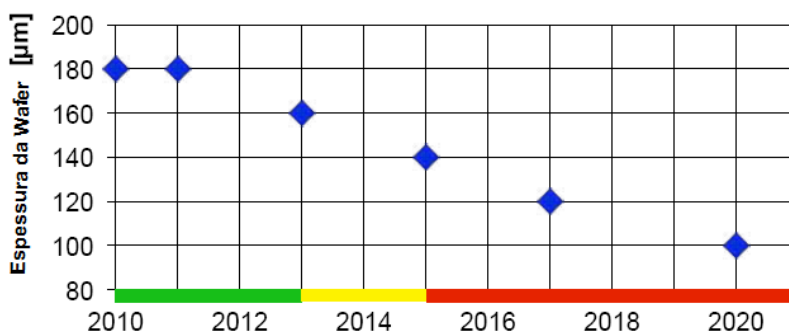


Fig. 1.20 – Tendência na redução da espessura mínima das *wafers* de silício cristalino processadas na produção em massa das células solares. O verde e o amarelo correspondem a soluções existentes produzidas e não produzidas, respectivamente, e o vermelho soluções ainda desconhecidas (CTM Group, 2011)

A prata e o alumínio são identificados como os principais responsáveis pelos elevados custos no processo de metalização. A figura 1.21 mostra uma redução de aproximadamente 10 vezes em 10 anos.

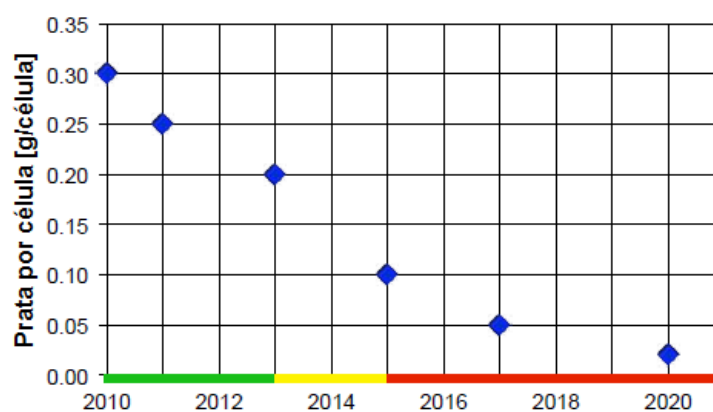


Fig. 1.21 – Tendência de redução da quantidade de prata em gramas por célula. Em 2015 espera-se a substituição da prata pelo cobre (CTM Group, 2011)

Para atingir os objectivos na melhoria da eficiência de conversão espera-se, através da descoberta de novas propriedades nos processos de passivação actuais, conseguir uma redução nas perdas por recombinação. Os processos de passivação serão abordados no capítulo 2 de uma forma mais detalhada.

A figura 1.22 mostra a tendência no aumento da eficiência das células solares fotovoltaicas mono e multicristalinas.

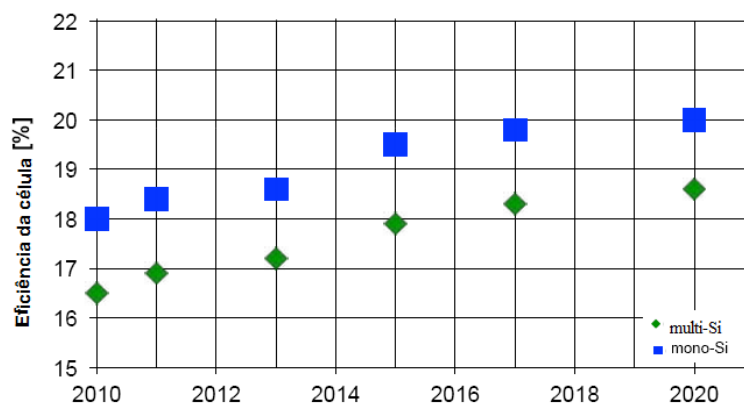


Fig. 1.22 – Tendência no aumento das eficiências médias estabilizadas para células solares de silício mono e multicristalino numa linha de produção em massa (CTM Group, 2011)

O estudo realizado nesta dissertação recai sobre o silício monocristalino tipo Czochralski (CZ).

No silício monocristalino, como em qualquer outro sólido cristalino, os arranjos dos átomos podem ser descritos referindo os átomos como pontos de intersecção de uma rede tridimensional de linhas rectas designada por rede espacial (Smith, 1998). Como se pode ver pela figura 1.23, cada rede pode ser descrita especificando as posições atómicas, numa célula unitária, que se repete ao longo do cristal.

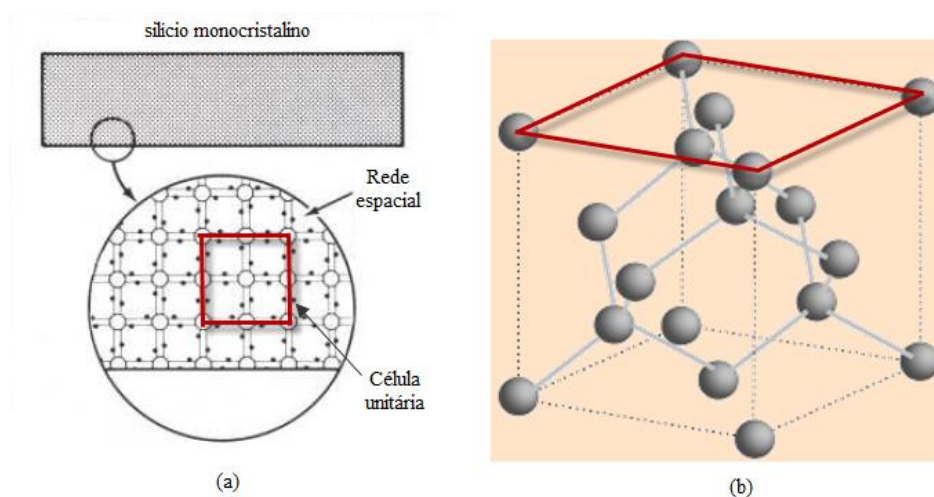


Fig. 1.23 – Estrutura cristalina do silício monocristalino. (a) Rede espacial cristalina e célula unitária a duas dimensões verificando nenhuma perturbação na organização ordenada dos átomos e (b) célula unitária tridimensional cúbica de faces centradas (c.f.c.) com motivo (Cook et al., 1995) (GSU)

Ao contrário dos materiais multicristalinos, representados na figura 1.24, num material monocristalino existe apenas um cristal com a mesma orientação cristalográfica em relação aos outros cristais.

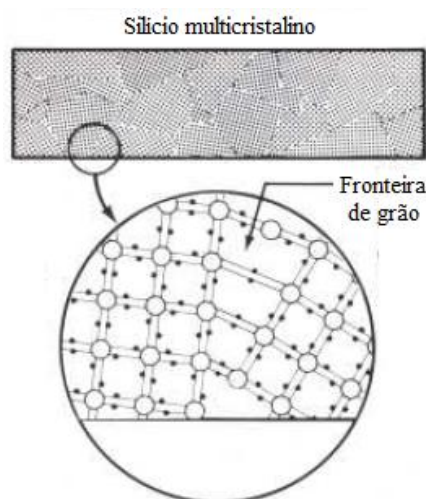


Fig. 1.24 – Rede espacial do silício multicristalino verificando-se uma fronteira de grão entre os cristais (Cook et al., 1995)

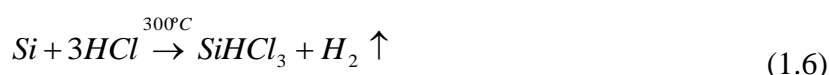
Desta forma, a qualidade do material monocristalino é mais elevada, devido ao elevado grau de cristalinidade que, por não ter fronteiras de grão e outros defeitos cristalinos, centros de recombinação, promovem uma maior eficiência na conversão de energia.

Apesar da sua abundância, o silício normalmente não existe na natureza na sua forma elementar, apenas sob a forma de silicatos e óxidos. Por essa razão é necessário, em primeiro lugar, refinar a matéria prima (Lee, 2003).

O primeiro passo é reduzir a sílica, juntamente com carbono, num forno eléctrico à temperatura aproximada de 2000 °C para produzir silício de grau metalúrgico (MG-Si), com 98-99% de pureza, de acordo com a equação 1.5:



O segundo passo é a reacção química do pó de silício metalúrgico com cloreto de hidrogénio gasoso que dá origem a triclorosilano e hidrogénio.



O silício sólido puro é obtido através da reacção do triclorosilano líquido com o hidrogénio, a altas temperaturas, por deposição química a vapor (CVD):



O silício multicristalino produzido pelos processos de refinamento, descritos pelas equações 1.5-1.7, tem o nome de silício de grau electrónico (EG-Si), ou seja, 99,999999% de pureza (8 a 9N, N de *nine*). No entanto, a pureza necessária ao bom desempenho das células solares não é tão elevada, tendo-se definido a pureza de grau solar (SoG-Si) para 99,9999% (6N).

A comunidade fotovoltaica tem vindo a desenvolver novas técnicas de purificação e cristalização do silício com o principal objectivo de reduzir os custos de produção/refinação. O processo de CZ é um método de crescimento de cristais usado para produzir silício monocristalino (Fig. 1.25).

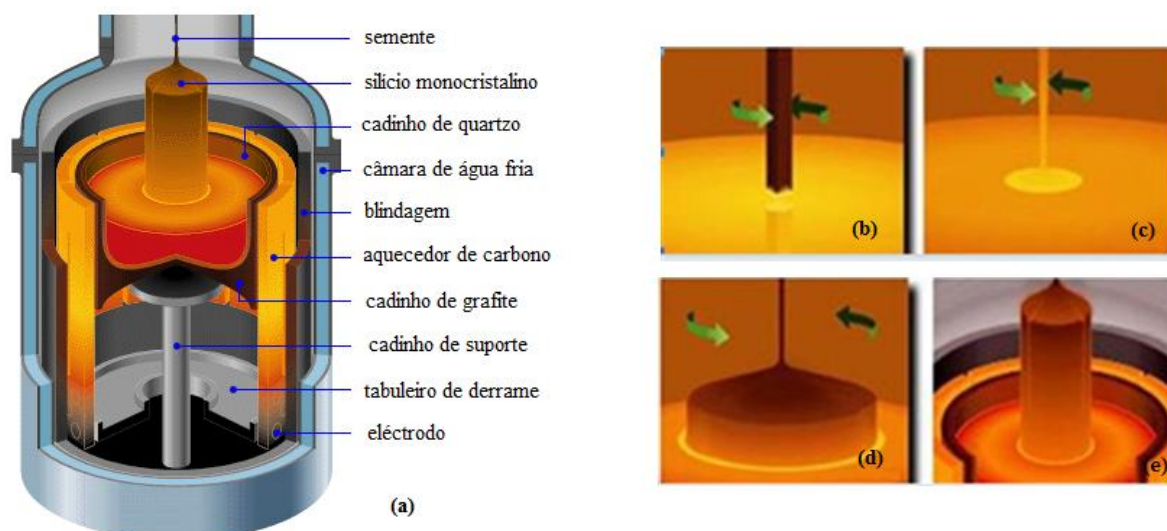


Fig. 1.25 – Processo de Czochralski. (a) esquema da técnica (b-e) esquema do processo de fabrico (Harvard) (Helius Resource, 2007)

Em 2010, mais de 90% (Cen et al., 2010) de todos os monocristais de silício foram produzidos pelo processo de Czochralski (CZ) sendo que o restante foi obtido pelo processo de fusão de zona (*Float Zone FZ*). As *wafers* produzidas pelo processo de CZ têm tempos de vida mais baixos, quando comparadas com as produzidas por FZ (Cuevas & Macdonald, 2003), mas o baixo custo do processo, a rapidez de produção, as melhores resistências ao *stress* térmico e as elevadas concentrações de oxigénio³ na forma intersticial, fazem com que o processo CZ seja o mais utilizado a nível comercial (CERN).

A técnica de CZ consiste na introdução de uma semente de silício monocristalina, com plano cristalográfico conhecido, normalmente $\langle 100 \rangle$ (CERN), num cadinho de quartzo que contém silício fundido de elevada pureza. O processo dá-se numa câmara fechada com atmosfera de Árgon para controlar a contaminação. A semente imersa está presa por uma haste e o silício fundido pode ser dopado. A temperatura de fusão é ajustada até a semente e a haste suportarem a subida do silício fundido. Quando o equilíbrio térmico é atingido a haste é puxada e rodada lentamente ocorrendo a cristalização no final da semente. As taxas de levantamento do cristal cilíndrico dependem do tamanho do cristal, da quantidade de dopante no silício fundido e variam entre 10 mm/hora até mais de 10 cm/hora. As velocidades de rotação podem atingir as 100 rpm.

Após a cristalização o lingote de silício monocristalino é cortado em *wafers*.

³ Libertadas pelo cadinho de quartzo (SiO_2), quando dissolvido, possibilitam o processo de *gettering* interno sendo o oxigénio utilizado como agente de *gettering* (CERN). Este processo consiste na remoção e/ou neutralização de impurezas/centros de recombinação em volume (Macdonald, D., 2001) que leva ao aumento da qualidade cristalina da *wafer* e ao aumento do tempo de vida dos portadores minoritários.

2. Conceitos teóricos

2.1 Mecanismos de recombinação

Quando são gerados excessos de portadores num material, através de iluminação e/ou injeção de portadores, por aplicação de uma tensão ou corrente, o material deixa de estar em equilíbrio termodinâmico (Gray, 2003). Quando a excitação é removida, o excesso de portadores decai por recombinação.

Apesar de a recombinação ser um processo natural e que existe sempre nos materiais semicondutores, continua a representar a maior fatia de perdas em células de silício cristalino (Macdonald, D., 2001). É um processo que contribui significativamente para a aniquilação de portadores minoritários de carga, prejudicando o funcionamento da célula solar. Apesar de as perdas ópticas (por transmissão I.V. e por termalização) e perdas resistivas (em volume, no emissor e nos contactos metálicos) também representarem fatias importantes nos processos de perda (Macdonald, D., 2001), não serão considerados em detalhe nesta dissertação.

A recombinação numa *wafer* pode ocorrer sob duas formas: (1) recombinação em volume (*bulk*) e (2) recombinação à superfície.

Os três mecanismos fundamentais de recombinação em volume são: Shockley-Read-Hall (SRH), Radiativa e Auger (Fig. 2.1). Cada mecanismo difere dos outros essencialmente pela maneira como a energia dos portadores minoritários é dispersada.

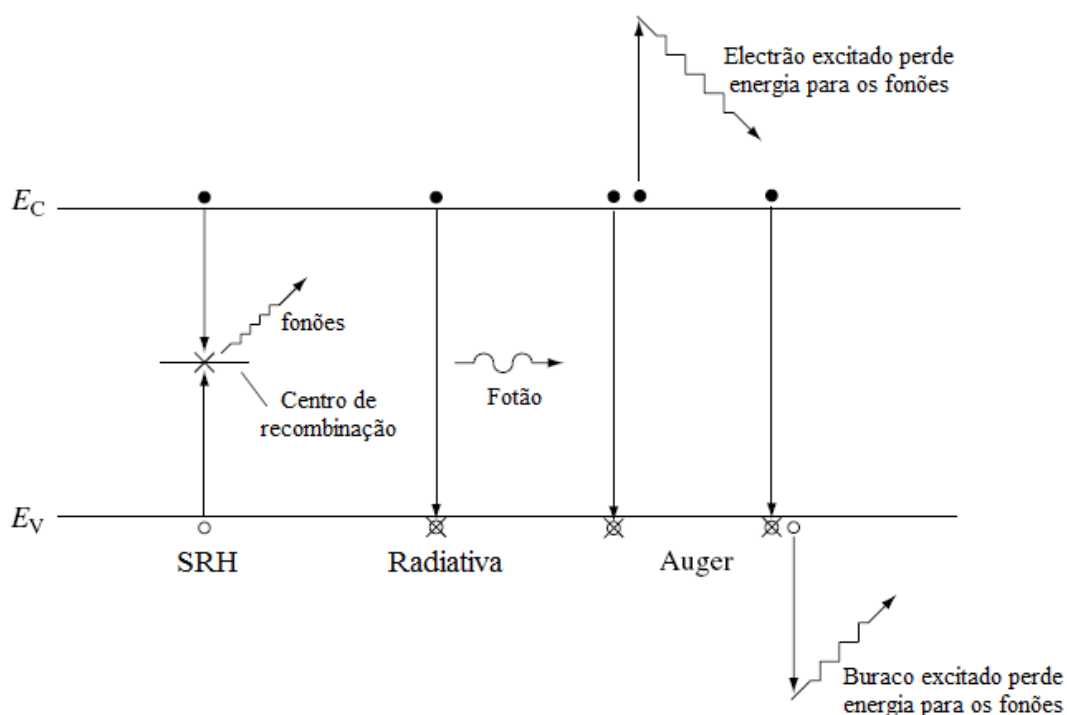


Fig. 2.1 – Mecanismos de recombinação em volume. A recombinação radiativa nesta figura está representada para materiais com *bandgap* de carácter directo. No silício, este mecanismo envolve a emissão ou absorção de um fónão tal como indicava a figura 1.19 (Gray, 2003).

Recombinação Radiativa

Também conhecida como recombinação banda-a-banda (Fonash, 2010), este mecanismo não envolve estados na *bandgap*.

Quando ocorre este tipo de recombinação, a energia libertada pelo electrão, no processo de decaimento, é transmitida para um fotão, que tem energia aproximadamente igual à da *bandgap*. Este mecanismo pode ser interpretado como o inverso ao processo de geração e é muito mais eficiente nos semicondutores de *bandgap* directa do que *bandgap* indirecta (Gray, 2003). Além disso, o fotão emitido pode, antes de escapar para fora do material, ser absorvido, gerando novos pares electrão-buraco (Pêra, 2007). Esta situação faz com que este mecanismo não condicione de forma preponderante o excesso de portadores minoritários e, por isso, não vamos considerar este mecanismo como relevante no caso de estudo desta dissertação.

Esta taxa de recombinação radiativa (U_{rad}) depende essencialmente das concentrações dos electrões e buracos dado que, para ocorrer, exige a participação de cada um destes portadores (Macdonald, D., 2001). Para silício tipo-p vem (Schroder, 1998):

$$U_{rad} = B\Delta n(p_0 + n_0 + \Delta n) \quad (2.1)$$

onde p_0 e n_0 são, respectivamente, as concentrações de buracos e electrões em equilíbrio termodinâmico definidas pela dopagem; Δn é o excesso de portadores minoritários (electrões); e B é o coeficiente de recombinação radiativa.

Recombinação Auger

Este mecanismo é muito parecido ao mecanismo radiativo com a diferença que a energia libertada pelo electrão é, de facto, transmitida para um terceiro portador em excesso (Gray, 2003). Na situação em que a *wafer* é de silício tipo-p esse terceiro portador está na banda de valência (Pêra, 2007) e quando relaxa termicamente liberta energia sob a forma de fónes.

Como este mecanismo exige a envolvimento de três portadores livres, quanto maior for a densidade de portadores minoritários, maior é a taxa de recombinação e menor os tempos de vida. Neste sentido, se existir uma densidade de portadores minoritários muito elevada este é o processo de recombinação dominante, caso contrário o seu efeito é praticamente desprezável. Neste estudo utiliza-se a condição de baixos níveis de injeção de portadores e, por isso, este mecanismo não será tomado como relevante.

A taxa de recombinação Auger (U_{Auger}) para silício tipo-p é dada por (Schroder, 1998):

$$U_{Auger} = C_p \Delta n(p_0 + \Delta n)^2 + C_n \Delta n(n_0 + \Delta n)^2 \quad (2.2)$$

onde C_p e C_n são os coeficientes de recombinação de Auger.

Recombinação SRH

Ao contrário dos mecanismos de recombinação anteriores, este mecanismo de recombinação não é “intrínseco”, no sentido em que exige a presença de impurezas ou defeitos na rede cristalina (Macdonald, D., 2001). Estas impurezas e defeitos criam novos estados na banda proibida, caracterizados por uma densidade N_T , um nível energético E_T e por secções eficazes de captura σ_n e σ_p de electrões e buracos, respectivamente. Nesta perspectiva, este mecanismo de recombinação pode, em princípio, ser eliminado através da produção de um cristal de silício de pureza e estrutura perfeita. Por essa razão, é o mecanismo de recombinação mais comum nas células solares de silício e pode ocorrer, tanto pela introdução de novos estados à superfície, derivados das operações de corte e polimento das

wafers no processo de fabricação de células solares, ou pela presença de impurezas e defeitos em volume.

1) Recombinação SRH em volume (*bulk*)

No *bulk*, este mecanismo de recombinação também é conhecido como banda-a-impureza (Pêra, 2007). Estas impurezas ou defeitos podem constituir, simultaneamente, centros de recombinação e armadilhas/*traps* (Macdonald, D., 2001).

Os *traps*, apesar de não contribuírem directamente para a recombinação, provocam um desequilíbrio na concentração de portadores livres. Assim, a taxa de recombinação de SRH no *bulk* para electrões e buracos vem dado pelas equações 2.3 e 2.4, respectivamente (Macdonald & Cuevas, 2003):

$$U_{SRHn} = \frac{1}{\tau_{n0}} \left[\frac{(n_0 + n_1 + \Delta n)(\Delta n - \Delta p)}{N_T} + \frac{n_1 \Delta n}{n_0 + n_1} \right] \quad (2.3)$$

$$U_{SRHp} = \frac{1}{\tau_{p0}} \left[\frac{(p_0 + p_1 + \Delta p)(\Delta p - \Delta n)}{N_T} + \frac{p_1 \Delta p}{p_0 + p_1} \right] \quad (2.4)$$

onde τ_{n0} e τ_{p0} são as constantes de tempo de captura de electrões e buracos. Estas estão relacionados com as secções eficazes de captura da seguinte forma:

$$\tau_{n0,p0} = \frac{1}{N_T \sigma_{n,p} v_{n,p}} \quad (2.5)$$

onde $v_{n,p}$ são as velocidades termodinâmicas dos electrões e buracos.

Os factores estatísticos n_1 e p_1 são as concentrações de equilíbrio dos electrões e buracos, quando o nível de Fermi⁴ (E_F) coincide com o nível de energia onde ocorrem as recombinações (E_T):

$$n_1 = N_C \exp\left(\frac{E_T - E_C}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

$$p_1 = N_V \exp\left(\frac{E_C - E_G - E_T}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

onde k_B é a constante de Boltzman; E_C e E_G são as energias da banda de condução e bandgap; e N_C e N_D são as densidades efectivas de estados nas bandas de condução e valência.

⁴ $E_F = E_i - k_B T \ln\left(\frac{p_0}{n_i}\right) = \left[\frac{E_V - E_C}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{N_V}{N_C}\right) \right] - k_B T \ln\left(\frac{p_0}{n_i}\right)$ onde E_i é a energia de

Fermi num semiconductor intrínseco e n_i a concentração de portadores intrínseca (Gray, 2003)

Assumindo condições estacionárias de geração, isto é, que a geração de excesso de portadores minoritários é contínua (Basu, 1997) vem que $\Delta n = \Delta p$ para manter a neutralidade total de carga. Para baixos valores de N_T , quando comparados com Δn (Macdonald, D., 2001), e assumindo a igualdade

$$\frac{n_0}{n_0 + n_1} = \frac{p_1}{p_0 + p_1} \Leftrightarrow n_0 p_0 = n_1 p_1 \text{ vem que a taxa de recombinação SRH em volume é:}$$

$$U_{SRH} = \frac{(n_0 + p_0 + \Delta n)\Delta n}{\tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta n)} \quad (2.8)$$

Para baixos níveis de injeção, a equação 2.8 pode ser mais simplificada se considerarmos que $\Delta n \ll p_0$ e $n_1, p_1 \ll p_0$ (Basu, 1997):

$$U_{SRH} \approx \frac{\Delta n}{\tau_{n0}} \quad (2.9)$$

2) Recombinação SRH à superfície

A recombinação à superfície é um caso especial da recombinação SRH em volume. Neste caso, os estados criados pelos defeitos encontram-se à superfície e não ocupam apenas um estado energético como acontece nos centros de recombinação em volume (Macdonald, D., 2001).

Na análise desta recombinação, ao invés dos tempos de vida utiliza-se como parâmetro de caracterização a velocidade de recombinação à superfície.

A taxa de recombinação à superfície (Lee, 2003) é dada por:

$$U_s = s_r \Delta n_s \quad (2.10)$$

onde Δn_s é o excesso de concentração de electrões à superfície e s_r é a velocidade de recombinação à superfície (Pêra, 2007):

$$s_r = \frac{s_n s_p (p_{0s} + n_{0s} + \Delta n_s)}{s_n (n_{0s} + n_{1s} + \Delta n_s) + s_p (p_{0s} + p_{1s} + \Delta p_s)} \quad (2.11)$$

onde p_{0s} e n_{0s} são as concentrações de equilíbrio à superfície, de buracos e electrões; p_{1s} e n_{1s} são os factores estatísticos da densidade de buracos e electrões à superfície quando $E_F = E_T$; Δp_s é o excesso de concentração de buracos à superfície; e s_n e s_p são as velocidades de recombinação à superfície dos electrões e buracos dadas por:

$$s_{n,p} = \sigma_{ns,ps} v_{n,p} N_T \quad (2.12)$$

onde $\sigma_{ns,ps}$ são as secções eficazes de recombinação à superfície.

2.2 Tempos de vida em semicondutores

Quando a excitação é removida, o tempo que leva o excesso de portadores minoritários voltar a $\frac{1}{e}$ da sua concentração inicial chama-se tempo de vida (Pêra, 2007).

O conceito de tempo de vida, em semicondutores, ou esperança média de vida, em demografia, são muito similares (Cuevas & Macdonald, 2003). Tal como os comuns mortais, num semiconductor tipo-p, os electrões morrem após algum tempo e a taxa na qual eles morrem/desaparecem chama-se taxa de recombinação. Assim como o conceito de esperança média de vida é um indicador da qualidade de vida num país, o tempo de vida dos portadores minoritários de carga, é um indicador da qualidade do material que constitui as células solares.

Os materiais imperfeitos e as rápidas técnicas de solidificação quase sempre levam ao aumento de defeitos no cristal, assim como contaminações com metais de transição, aumentando as taxas de recombinação e diminuindo o tempo de vida dos portadores minoritários. A diminuição dos tempos de vida leva a um decréscimo da eficiência de conversão das células e, portanto, a um aumento do custo do Wp pois é necessário mais material para produzir a mesma energia.

Nas medidas dos tempos de vida em *wafers* é obtido um valor efectivo que pode ser interpretado como uma combinação de todas as componentes de recombinação em volume e à superfície. Quanto maior for o tempo de vida de um portador minoritário num estado excitado, em volume, maior serão as correntes fotogeradas colectadas e maior qualidade terá a célula solar que foi feita a partir dessa *wafer*.

A figura 2.2 mostra um diagrama dos processos físicos que ocorrem desde a excitação óptica dos portadores minoritários de carga, e sua remoção, até que estes atinjam o equilíbrio térmico.

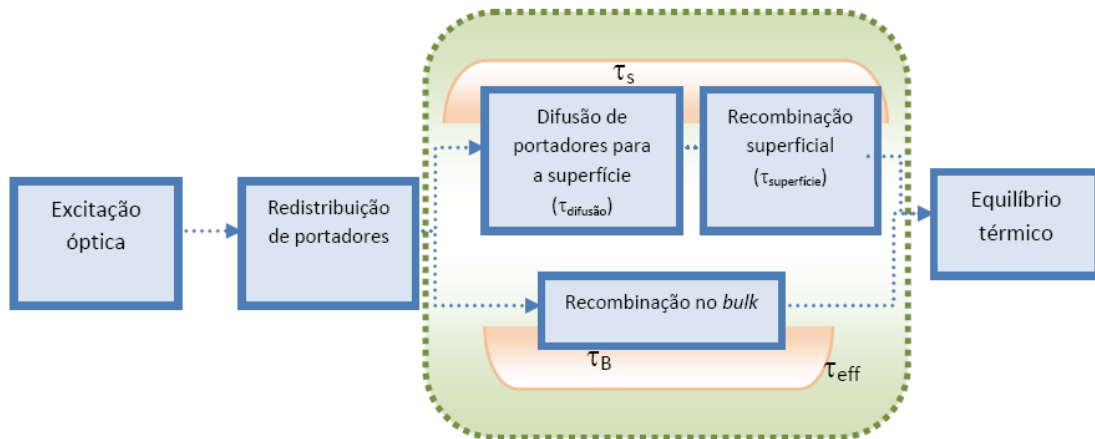


Fig. 2.2 – Diagrama de processos físicos que ocorrem desde a excitação óptica, e sua remoção, até que os portadores atinjam o equilíbrio térmico. O tempo de vida efectivo (τ_{eff}) medido está representado a verde e combina os tempos de vida em volume (τ_b) e à superfície (τ_s) (Pêra, 2007)

Na sequência da Fig. 2.2 podemos escrever (Lee, 2003):

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s} \quad (2.13)$$

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_s} \quad (2.14)$$

Para baixos níveis de injeção, os tempos de vida dos portadores minoritários em volume podem ser dados por (Lee, 2003):

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B\Delta n} \quad (2.15)$$

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{C_A\Delta n^2} \quad (2.16)$$

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_p(n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_n(p_0 + p_1 + \Delta n)}{(n_0 + p_0 + \Delta n)} \quad (2.17)$$

onde C_A é o coeficiente de recombinação de Auger ambipolar.

A dependência do tempo de vida, específico para cada um dos mecanismos de recombinação, com o excesso de portadores pode ser vista na figura 2.3.

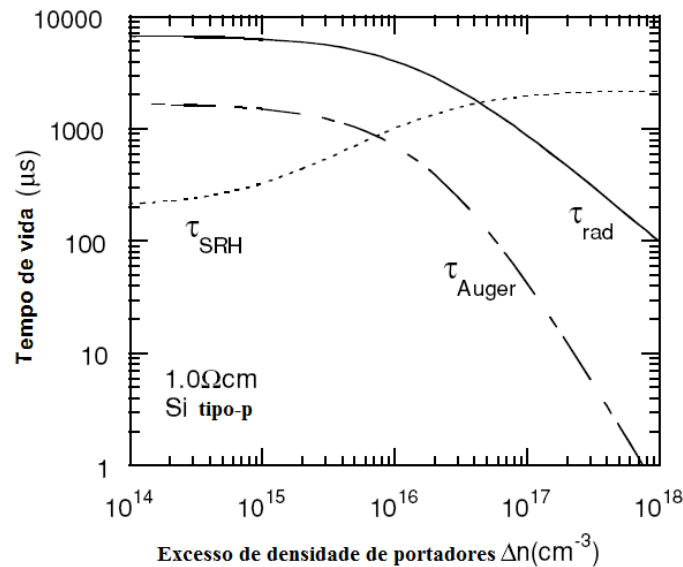


Fig. 2.3 – Tempos de vida para os três mecanismos de recombinação para uma *wafer* de silício tipo-p com resistividade 1.0 Ωcm (valor típico). As curvas da recombinação radiativa e de Auger são intrínsecas, ao contrário da recombinação SRH, que depende fortemente das propriedades dos defeitos sendo a mais provável de ocorrer neste tipo de material para baixas densidades de portadores (Macdonald, D., 2001)

Um dos objectivos desta dissertação é fazer a comparação de dois métodos de medida dos tempos de vida dos portadores minoritários. Para cada um dos casos será essencial conhecer os parâmetros condicionantes para a ocorrência de cada um dos mecanismos de recombinação, nomeadamente, o nível de injeção e a concentração de portadores minoritários em excesso (Pêra, 2007).

Em *wafers* cuja superfície não está passivada, a taxa de recombinação à superfície é muito elevada e, por esse motivo, o tempo de vida efectivo medido será muito inferior ao tempo de vida em volume. Por essa razão o processo de passivação da superfície é de significativa importância para que o tempo de vida efectivo se aproxime o mais possível do tempo de vida em volume.

2.3 Passivação

Na indústria, as células solares tendem a possuir espessuras cada vez mais pequenas relativamente às áreas de superfície (Pêra, 2007). Este facto faz com que os tempos de vida medidos sejam limitados pelas elevadas velocidades de recombinação à superfície, o que faz com que o verdadeiro indicador de qualidade do material – o tempo de vida em volume – seja mascarado. Para que as medidas dos tempos de vida sejam o mais próximas possível dos valores característicos no *bulk*, é preciso reduzir ao máximo a densidade de estados energéticos à superfície. Este processo tem o nome de passivação da superfície.

Os estados localizados à superfície, derivados das ligações livres criadas pelas etapas de corte e polimento, com introdução de impurezas e disrupção da rede cristalina, podem ser estabilizadas pela combinação com outros átomos. Existem diversas técnicas de passivação da superfície, nomeadamente, por crescimento de uma camada de dióxido de silício (SiO_2) a altas temperaturas (Lee, 2003), por deposição de nitretos de silício (SiN_x) através de deposição química em vapor auxiliada com plasma (PECVD) (Trupke, T. et al., 2006), por imersão numa solução química de Iodo/Etanol (Pêra, 2007), entre outras (Sopori, B. et al., 2008).

Na interface entre o silício e a camada passivadora cria-se uma zona de depleção responsável pela redução da densidade de estados superficiais. A criação de cargas positivas na camada passivadora inverte a banda de energia do silício e repele os buracos da superfície contribuindo para a redução da recombinação SRH à superfície (Lee, 2003). Neste estudo foi utilizada apenas a passivação por SiO_2 e Iodo/Etanol.

Passivação por oxidação térmica

A oxidação térmica, em que o agente passivador é o dióxido de silício, acompanhada com um adequado processo de *annealing*⁵, é a forma mais comum de produzir interfaces Si-SiO₂ de elevada qualidade com baixos estados à superfície (Horányi, T. et al., 1992). O dióxido de silício não só tem a vantagem de ser um excelente isolador ($\rho > 10^{16} \Omega\text{cm}$ e $E_G > 9 \text{ eV}$), como também mostra uma excelente qualidade na passivação da superfície sendo estável e reprodutível (Lee, 2003).

A oxidação térmica pode ser seca, se houver injeção de oxigénio atmosférico, e húmida, se houver injeção de vapor de água. Neste estudo realizou-se uma oxidação térmica seca em que a reacção química é descrita pela equação 2.18:



Pela estequiometria da reacção verifica-se que uma molécula de oxigénio resulta na formação de uma molécula de óxido de silício. A figura 2.4 mostra o modelo básico da oxidação do silício que normalmente ocorre num forno a temperaturas entre 900°C e 1200°C (Lee, 2003).

⁵ Processo de aquecimento a altas temperaturas que irá dissociar as impurezas causadores de *traps* (Macdonald, D., 2001).

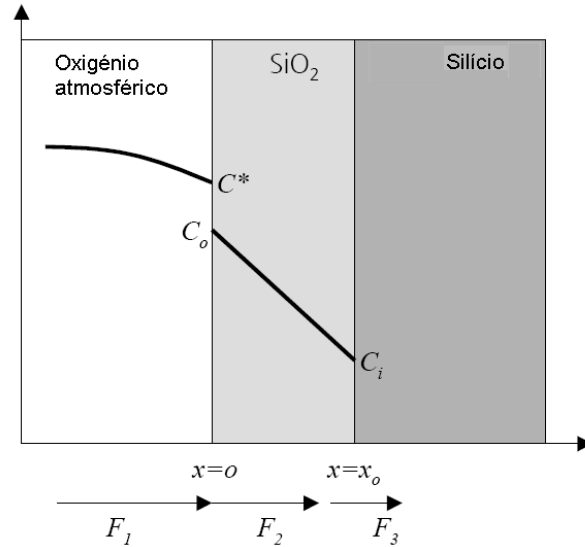


Fig. 2.4 – Modelo básico da oxidação do silício. Este modelo foi desenvolvido em 1965 por Deal e Grove. Os F 's representam o fluxo e os C 's a concentração de oxigénio (Lee, 2003)

Em que,

$$F_1 = h(C^* - C_0)$$

$$F_2 = D_{eff} \frac{(C_0 - C_i)}{x_0}$$

$$F_3 = kC_i$$

onde, h é o coeficiente de transporte de massa em fase gasosa, C_0 a concentração de oxidante na superfície exterior, C^* a concentração de equilíbrio de oxidante na superfície exterior, C_i a concentração de oxidante na interface Si- SiO_2 , D_{eff} o coeficiente de difusão efectivo, x_0 a espessura do óxido e k uma constante de proporcionalidade que depende da taxa de reacção do processo de oxidação.

Sob condições estacionárias assume-se que o fluxo de oxidante depositado é o mesmo em todas as camadas e vem (Lee, 2003)

$$F = F_1 = F_2 = F_3 = \frac{kC^*}{1 + \frac{k}{h} + \frac{kx_0}{D_{eff}}} \quad (2.19)$$

Sendo N_1 o número de moléculas oxidantes incorporadas numa unidade de camada de óxido, a taxa de crescimento de uma camada de óxido pode ser descrita pela equação diferencial 2.20.

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{F}{N_1} = \frac{kC^* / N_1}{1 + \frac{k}{h} + \frac{kx_0}{D_{eff}}} \quad (2.20)$$

Para condições iniciais de $t=0$ e $x_0=x_i$ vem que a solução analítica da equação 2.20 é quadrática na forma:

$$x_0^2 + Ax_0 = B(t + \tau) \quad (2.21)$$

Em que,

$$A = 2D_{eff} \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right) \quad B = 2D_{eff} \frac{C^*}{N_1} \quad \tau = \frac{x_i^2 + Ax_i}{B}$$

Por esta equação, que conjuga duas formas limite, uma linear e outra parabólica, facilmente verificamos que a espessura da camada passivadora (x_0) e o tempo de aquecimento (t) no forno estão relacionados. A solução da equação 2.21 é da forma:

$$x_0 = \frac{A}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{(t + \tau)}{A^2 / 4B}} - 1 \right) \quad (2.22)$$

De acordo com Ghandhi em (Ghandhi, 1994), nos estágios iniciais de crescimento do óxido, a reacção é controlada cineticamente e a espessura do óxido varia linearmente com o tempo. Isto é, para $t \ll \tau$ e $t \ll A^2/4B$, vem,

$$x_0 \approx \frac{B}{A} (t + \tau) \quad (2.23)$$

onde τ corresponde ao desvio na coordenada do tempo que corrige a presença de uma camada de óxido x_i inicial; o quociente $\frac{B}{A} = \frac{kh}{k+h} \left(\frac{C^*}{N_1} \right)$ é chamada constante de taxa linear e B a constante de taxa parabólica.

Para tempos de oxidação mais longos, a reacção é limitada pela difusão e a espessura do óxido é directamente proporcional à raiz quadrada do tempo. Isto é, para $t \gg \tau$ e $t \gg A^2/4B$ vem,

$$x_0 = \frac{A}{2} \sqrt{\frac{t}{A^2 / 4B}} \approx \sqrt{Bt} \quad (2.24)$$

Para uma oxidação térmica seca, a constante de taxa parabólica em função da temperatura é dada pelo gráfico da figura 2.5.

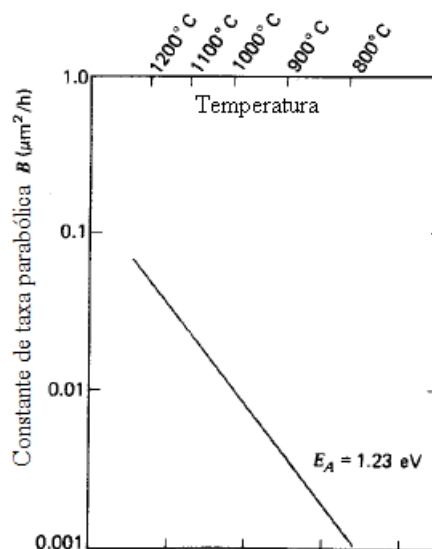


Fig. 2.5 – Constante de taxa parabólica versus temperatura

(Ghandhi, 1994)

Passivação por oxidação química

A oxidação química, em que o agente passivador é uma solução de iodo em suspensão em etanol, é a forma mais simples de produzir interfaces Si-H com baixos estados à superfície (Sopori, B. et al., 2008). O facto de o agente passivador ser transparente às micro-ondas e à luz faz com que este processo não exija nenhum tratamento a altas temperaturas, como a oxidação, difusão ou nitrificação, que podem alterar o valor do tempo de vida em volume.

O iodo é um elemento electronegativo por natureza, o que significa que possui a habilidade de retirar um electrão extra, para formar aniões I^- , deixando o material carregado positivamente. Esta situação é simultaneamente acompanhada pela libertação de um protão H^+ do etanol o que leva à neutralidade de carga do material. A figura 2.6 mostra um modelo proposto para a cinética da passivação com iodo/etanol (Sopori, B. et al., 2009).

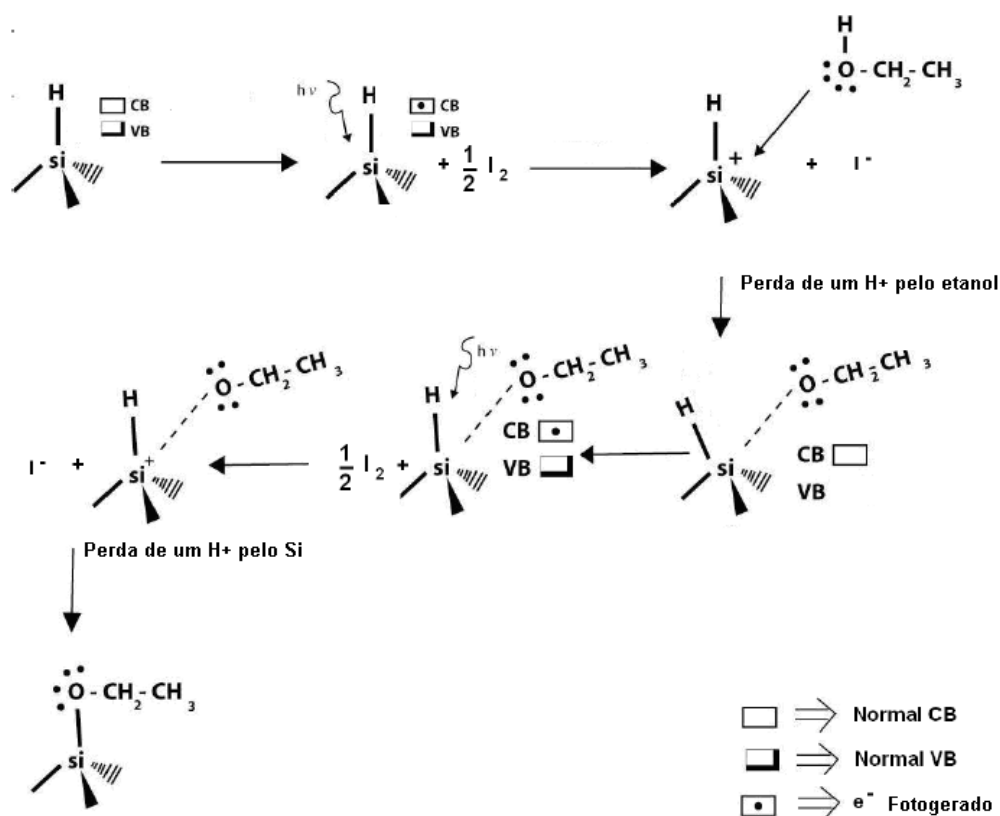


Fig. 2.6 – Modelo proposto para a cinética da passivação com iodo-etanol. CB e VB são as bandas de condução e valência respectivamente. (Sopori, B. et al., 2009)

O contacto da solução de iodo-etanol com a amostra de silício é feito dentro de um saco de plástico transparente à luz. Este processo será abordado de uma forma mais detalhada no capítulo 4.1.2.

A principal dificuldade nesta técnica é a de não reproductibilidade, associada a vários factores de incerteza (Pêra, 2007): (1) concentração de agente passivador na amostra, (2) qualidade de ensacamento (depende da existência, ou não, de bolhas de ar e de iodo-etanol em contacto com a amostra) e (3) a forte dependência dos processos de polimento e limpeza das amostras.

3. Métodos e instrumentos de medida

Devido à importância que a medida do tempo de vida dos portadores minoritários de carga tem na aferição da qualidade do material de base das células solares, a comunidade fotovoltaica desenvolveu vários métodos de medida deste parâmetro, listados na tabela 3.1, no sentido de determinar os tempos de vida em volume e à superfície com boa precisão (Sinton, R., 2009).

Tab. 3.1 – Métodos de medida mais utilizados para a determinação dos tempos de vida em *wafers* de silício. Em (Roth et al., 2008) é apresentado um estudo comparativo entre os métodos da fotocondutância e QSSPL (Sinton, R., 2009) (Trupke, T. et al., 2006)

Fotocondutância (PC)	μ W-PCD RF-TRPC RF-QSSPC
Fotoluminescência/Electroluminescência (PL/EL)	QSSPL <i>Imaging</i> PL/EL
Absorção/Emissão de I.V.	IDL/CDI

Durante as medidas, o balanço da densidade de portadores, como função do excesso de portadores fotogerados, pode ser monitorizado sob diferentes condições de iluminação (Sinton, R., 2009).

O tipo de iluminação e o tipo de sensor do equipamento de medida, fazem a diferença nos vários métodos existentes.

Os métodos estacionário (SS), transiente (TR) e quase-estacionário (QSS) são definidos pela forma como é feita a utilização de luz para a excitação da amostra. O método SS utiliza uma luz estacionária/constante, o TR utiliza um pulso de luz que foi abruptamente interrompido e o QSS utiliza um pulso de luz longo com decaimento lento. Cada método tem consequências diferentes na densidade de portadores minoritários de carga como se pode ver pela figura 3.1.

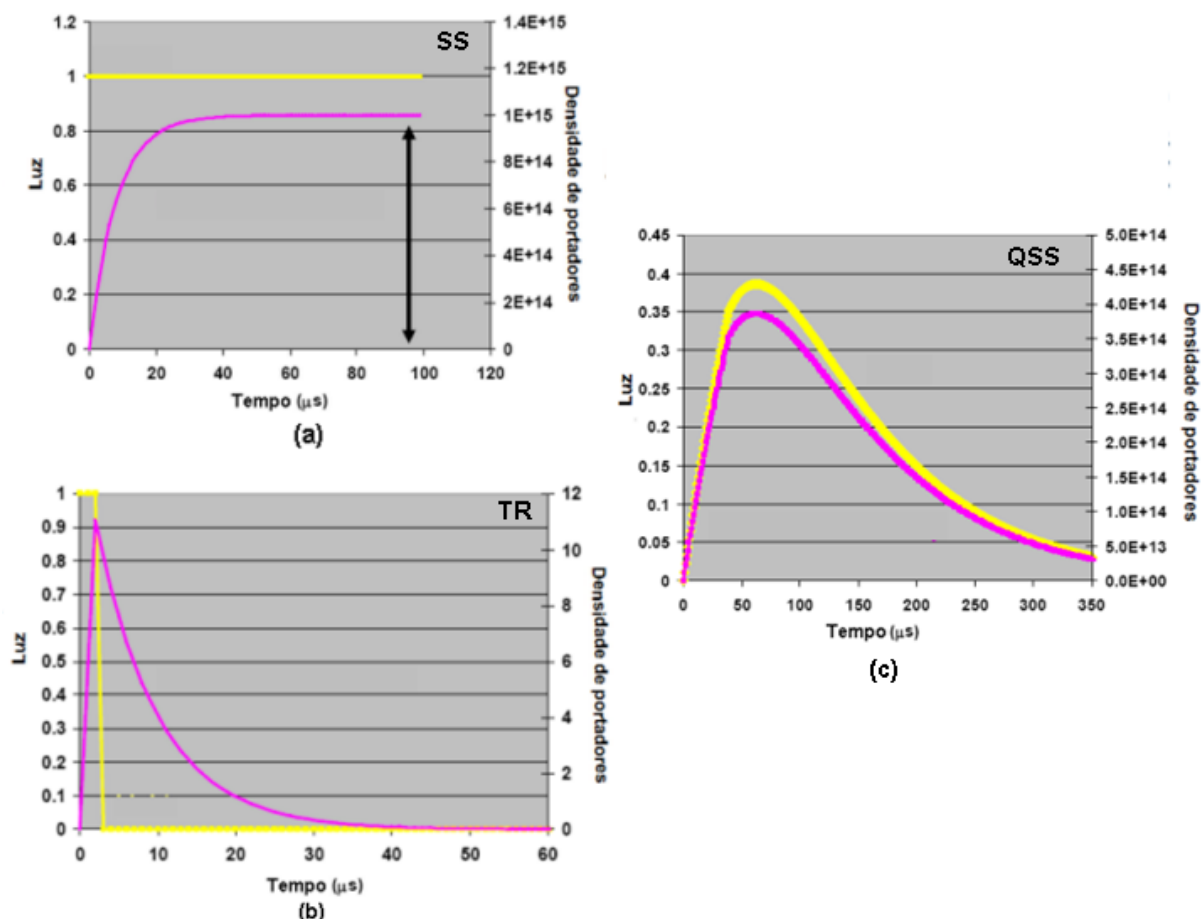


Fig. 3.1 – Métodos de medida em condições (a) estacionárias, (b) transientes e (c) quase-estacionárias de iluminação. A amarelo está representado o perfil de iluminação e a rosa a densidade de portadores minoritários (Sinton, R., 2009)

A condição transiente faz com que os portadores minoritários se recombinem muito rapidamente antes de chegarem perto da superfície da amostra, não permitindo a sua difusão até à superfície. Pelo contrário, as condições estacionárias e quase-estacionárias fazem com que os portadores estejam constantemente a ser gerados perto da superfície, permitindo que os tempos de vida à superfície, por mais pequenos que sejam, sejam incorporados no tempo de vida efectivo medido (Macdonald, D., 2001).

Os métodos de detecção da densidade de portadores minoritários dependem do tipo de sensor do instrumento e incluem sensores de PL/EL, sensores RF, a absorção/emissão de I.V., a reflectância de micro-ondas, (Sinton, R., 2007) medições de tensão, entre outras.

O método PL é utilizado para regimes de injeção muito baixos.

Em Junho de 2007 a VDE/DIN publicou um conjunto de *standards*, incluindo os para as medições dos tempos de vida, que são actualmente considerados pelo CENELEC como *standards* Europeus de adopção (Sinton, R., 2007). Servem essencialmente para obter uma boa aceitação das medições feitas com diferentes métodos e instrumentos, nos laboratórios do mundo inteiro, e estão listados na tabela 3.2.

Tab. 3.2 - Listagem de parâmetros obrigatórios a serem relatados aquando das medidas dos tempos de vida. O comprimento de onda da excitação e a calibração da fotogeração não é necessária para o método transiente (Sinton, R., 2009) (Sinton, R., 2007)

Resultados	Tempo de vida medido Densidade de portadores (ou intervalo) Interpretação (se existir)
Parâmetros da amostra	Espessura Concentração de dopante Tipo de dopante Passivação da superfície Estado de defeitos
Tipo de análise	Transiente ou quase-estacionário Comprimento de onda da excitação Correcção DRM ou trapping (se existir)
Parâmetros do instrumento de medida	Perfil luz-tempo Tipo de sensor e calibração Profundidade do sensor Calibração da fotogeração Área detectada, número de pontos e método de média (se existir)

O trabalho desenvolvido nesta dissertação comparou medidas de tempos de vida utilizando o método RF-QSSPC e o método μ W-PCD. Como se pode ver pela figura 3.1 ambos os métodos analisam o tempo de vida recorrendo à fotocondutância.

A condutância é um parâmetro físico que mede a habilidade de um material conduzir corrente eléctrica, como resultado de um aumento na condutividade eléctrica, por exposição de radiação electromagnética ou por aplicação de uma tensão (Wiktionary).

Num semiconductor intrínseco em equilíbrio, as concentrações dos portadores são dadas por (Green, 2007):

$$n_0 p_0 = n_i^2 \quad (3.1)$$

A condutividade de equilíbrio termodinâmico é dada por:

$$\sigma_0 = qW(\mu_n n_0 + \mu_p p_0) \quad (3.2)$$

onde q é a carga eléctrica do electrão, W a espessura da amostra e μ_n e μ_p as mobilidades dos buracos e electrões. Estas mobilidades são funções da densidade de portadores, via dopagem e excitação, e da temperatura.

Sob condições de iluminação, as concentrações de equilíbrio dos electrões e buracos são incrementadas de Δn e Δp e vem:

$$p = p_0 + \Delta p \quad (3.3)$$

$$n = n_0 + \Delta n \quad (3.4)$$

Neste estudo, o semiconductor utilizado é tipo-p e por isso o excesso de concentração de portadores minoritários de carga é Δn e maioritários, Δp . Como a geração de excesso de electrões e buracos é feita aos pares vem que $\Delta p = \Delta n$.

Para baixos níveis de injeção (Lee, 2003) a fotocondutividade é dada por:

$$\sigma = qW(\mu_n n + \mu_p p) \quad (3.5)$$

Substituindo as equações 3.3 e 3.4 vem:

$$\sigma = qW[\mu_n(n_0 + \Delta n) + \mu_p(p_0 + \Delta p)]$$

$$\sigma = qW(\mu_n n_0 + \mu_n \Delta n + \mu_p p_0 + \mu_p \Delta p)$$

$$\sigma = \sigma_0 + qW(\mu_n + \mu_p)\Delta n$$

Ou seja,

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma \quad (3.6)$$

onde a $\Delta\sigma$ é a fotocondutância dada por (Green, 2007):

$$\Delta\sigma = qW(\mu_n + \mu_p)\Delta n \quad (3.7)$$

Dada a condição de proporcionalidade na equação 3.7, uma medida da fotocondutância permite determinar a concentração de excesso de portadores fotogerados.

O decaimento do excesso de portadores minoritários de carga tem uma dependência temporal do tipo (Pêra, 2007):

$$\Delta n(t) = \Delta n(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{eff}}\right) \quad (3.8)$$

Assim, τ_{eff} é o período decorrido até que a fotocondutividade atinja e^{-1} da condutividade inicial.

Por outras variáveis pode ser descrito por (Sinton Instruments, Inc., 2006-2010):

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G - \frac{d}{dt}\Delta n} \quad (3.9)$$

De facto, os métodos QSSPC e μ W-PCD representam os extremos de um caso geral. O

primeiro, utiliza uma análise quase-estacionária, em que $\frac{d}{dt}\Delta n = 0$, e o segundo, utiliza uma análise transiente em que, $G=0$, permitindo em ambos os casos a simplificação da equação 3.9.

Uma explicação mais detalhada de cada um dos métodos, assim como os respectivos instrumentos de medida, será dada nas secções 3.1 e 3.2.

3.1 Sistema WCT-120

3.1.1 Método QSSPC

Como já vimos, ao gerar excesso de portadores de carga, aumenta-se a condutância da *wafer* relativamente ao seu valor de equilíbrio. Quando deixa de haver iluminação e a excitação é removida, o excesso de portadores decai, por recombinação, assim como a fotocondutância. O decaimento fotocondutivo pode ser visto na figura 3.2.

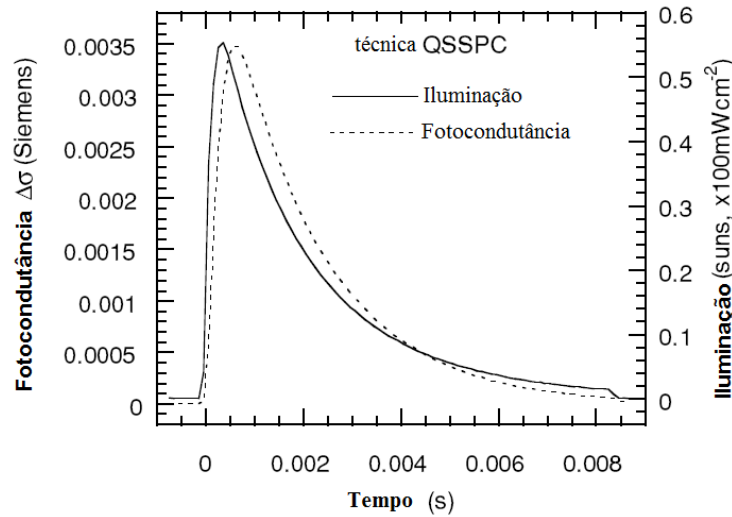


Fig. 3.2 – Decaimento fotocondutivo típico em QSSPC para silício FZ de resistividade 0.3Ωcm (Macdonald, D., 2001)

Se estivermos sob condições estacionárias não existe decaimento e a taxa de geração (G) iguala a taxa de recombinação (U). Nessas condições, o tempo de vida dos portadores minoritários é dado por (Cuevas & Macdonald, 2003):

$$\tau_{ss} = \frac{\Delta n}{G} \quad (3.10)$$

Devido ao facto de a espessura e a reflectividade da *wafer* terem valores finitos, apenas uma parte dos fótons incidentes será absorvida pela superfície. Desta forma a taxa de geração pode ser avaliada pela seguinte equação:

$$G_{ss} = \frac{N_{ph} f_{abs}}{W} \quad (3.11)$$

onde N_{ph} é o fluxo de fótons incidentes e f_{abs} o coeficiente de absorção de luz incidente que, para uma *wafer* polida sem passivação, é $f_{abs} \approx 0.6$ (Cuevas & Macdonald, 2003).

Em condições SS, a exposição contínua à luz pode aquecer demasiado a amostra, alterando o tempo de vida dos portadores. Para evitar essa situação utiliza-se a condição quase-estacionária. A utilização de um pulso longo com decaimento lento garante que a amostra está em condições SS, em termos de recombinação, sem a aquecer demasiado. Além de permitir o aumento da concentração de portadores fotogerados, sem que haja aumento significativo da temperatura, permite a medição de tempos de vida da ordem dos ns. (Sinton & Cuevas, 1996).

Em condições QSS a taxa de fotogeração, isto é, o fluxo de fótons multiplicado pelo coeficiente de absorção, pode ser interpretada como um fluxo efectivo e vem (Cuevas & Macdonald, 2003):

$$(N_{ph}f_{abs})_{net} = N_{ph}f_{abs} - W \frac{d}{dt} \Delta n \quad (3.12)$$

Substituindo na equação 3.11 vem que a taxa de geração para a condição de QSS é dada por:

$$G_{QSS} = \frac{N_{ph}f_{abs} - W \frac{d}{dt} \Delta n}{W} \quad (3.13)$$

Ainda, se substituirmos esta equação na equação 3.10, vem que o tempo de vida dos portadores minoritários em condições QSS é dado por:

$$\tau_{QSS} = \frac{W \Delta n}{N_{ph}f_{abs} - W \frac{d}{dt} \Delta n} \quad (3.14)$$

3.1.2 Instrumentação

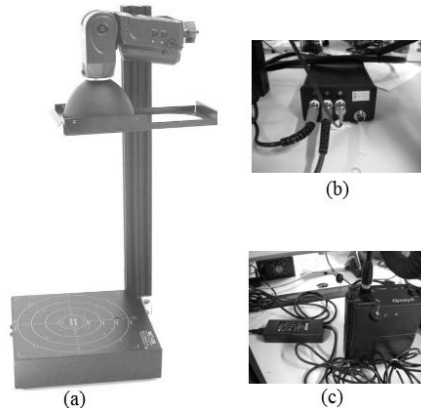


Fig. 3.3 – WCT-120 *Lifetime Tester* da *Sinton Instruments* (a) unidade principal, com tabuleiro de filtros, colocado na altura mais baixa; (b) caixa conectora de sinal e (c) módulo de comando e fonte de alimentação (Sinton Consulting, Inc., 2006)

Especificações técnicas (anexo 8.1):

- Radiação de incidência: 200W de luz branca + filtro óptico passa I.V. Schott RG850
- Diâmetro do sensor RF: 4 cm
- Intervalo de *light bias* disponível: 0-50 suns
- Intervalo de medição de tempos de vida disponível: 100 ns até mais de 10 ms
- Sensor de luz: 9-12mV/sun
- Intervalo típico de injeção calibrada: 10^{13} - 10^{16} cm⁻³

3.1.3 Descrição do processo de medição

Depois de calibrar a bobine do sensor RF (anexo 8.4) iniciou-se o processo de medição de tempos de vida.

A aproximação quase-estacionária da medida dos tempos de vida através da fotocondutância é baseada nas seguintes ideias (Sinton Instruments, Inc., 2006-2010):

1) *Sujeitar a amostra a um pulso de luz longo e de decaimento lento.*

O decaimento do *flash* deverá ser pelo menos 10 vezes mais lento que o decaimento do tempo de vida dos portadores minoritários. Isto significa que os portadores minoritários em excesso estão sempre em estado estacionário, ou muito próximos dele, indicando que a taxa de geração iguala a taxa de recombinação.

2) *Medir simultaneamente a condutividade da folha⁶ e a intensidade da luz como função do tempo. Converter a condutividade numa média do excesso de densidade de portadores minoritários de carga e converter a intensidade de luz medida em taxa de geração de pares electrão-buraco na amostra.*

2.1) Condutividade medida pelo sensor RF

O sensor RF utiliza um método *wireless* para medir a condutividade da folha e o esquemático do seu circuito pode ser visto na figura 3.4.

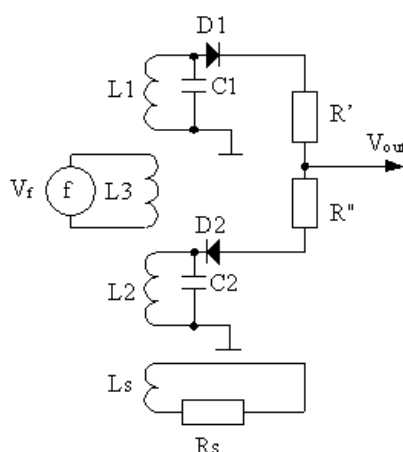


Fig. 3.4 – Esquemático do circuito de um sensor RF. L_s e R_s são, respectivamente, a indutância e a resistência de folha da amostra. Os díodos D1 e D2, juntamente com as resistências R' e R'' , geram uma tensão (V_{out}) igual à diferença da tensão RF em L1 e L2 (Rutgers)

As bobines L1, L2 e L3 estão em paralelo com a superfície da amostra. A bobine central, L3, está ligada a um gerador RF, de frequência 13.56MHz (Sinton Instruments, Inc., 2006-2010), que cria um campo electromagnético. Esse campo induz: (1) correntes RF nas bobines L1 e L2 e (2) correntes parasitas na superfície da amostra, que são proporcionais à sua condutância.

Devido ao facto de as bobines do sensor L1 e L2 não estarem à mesma distância da superfície da amostra, as suas tensões RF são afectadas pelas correntes parasitas de forma diferente. Assim, a diferença nas tensões RF das bobines L1 e L2 é proporcional à condutância da amostra. Os factores de calibração do WCT-120 - *a, b* e *offset* (S/V) - permitem converter a diferença nas tensões RF em fotocondutância através da equação:

⁶ Amostras finas de espessura uniforme

$$\Delta\sigma = a(V - \text{offset})^2 + b(V - \text{offset}) \quad (3.15)$$

Neste momento, sabendo o valor da fotocondutância da *wafer*, é possível saber o valor da densidade de portadores minoritários de carga através da equação 3.7. As mobilidades dos portadores de carga são iniciadas, pelo programa *Excel*, para $(\mu_p + \mu_n) = 1700 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ sendo iteradas e melhoradas segundo Dannhauser and Krause (Sinton Instruments, Inc., 2006-2010).

2.2) Intensidade da luz medida pelo sensor de luz

Tal como o sensor RF, o sensor de luz está em paralelo com a superfície da amostra. Para medir a intensidade de luz o sensor utiliza um fotodíodo. O factor de calibração do WCT-120 - *ref cell* (V/sun) - permite converter a tensão, que vem do sensor de luz, em fluxo de fótons incidentes na superfície da amostra. Pela equação 3.13 é possível calcular a taxa de geração de portadores.

3) Calcular o tempo de vida como função do excesso de portadores minoritários de carga segundo uma condição quase-estacionária

O tempo de vida é calculado a partir da equação 3.14.

3.2 Sistema Semilab

3.2.1 Método μW -PCD

Como já foi referido, uma medida do decaimento da fotocondutância indica a concentração de excesso de portadores fotogerados. O decaimento da fotocondutância, no caso transiente, pode ser visto na figura 3.5.

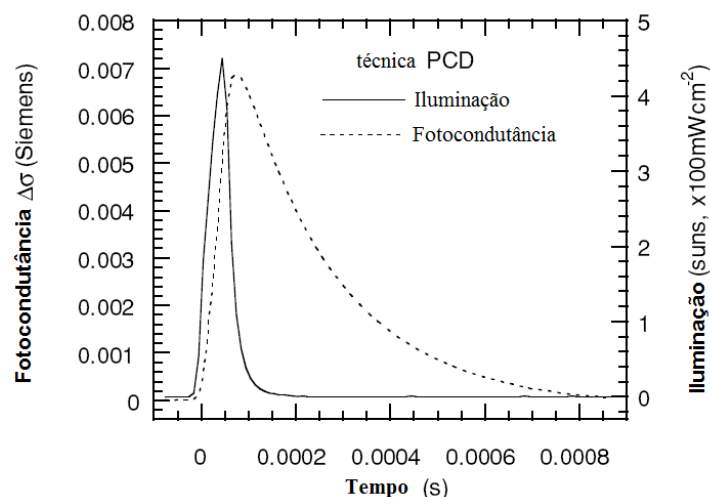


Fig. 3.5 – Decaimento fotocondutivo típico em PCD para silício FZ de resistividade $0.3\Omega\text{cm}$ (Macdonald, D., 2001)

Se comparamos os gráficos do decaimento fotocondutivo típico em PCD e em QSSPC, verificamos que a largura do pulso de luz no primeiro método é muito menor, o que significa que a iluminação foi removida abruptamente, e não lentamente, como no caso de quase-estacionário.

O decaimento da densidade de portadores minoritários é dado pela diferença entre a taxa de fotogeração e a taxa de recombinação. Isto é,

$$\frac{d}{dt} \Delta n = G - \frac{\Delta n}{\tau_{PCD}} \quad (3.16)$$

Como a iluminação foi removida abruptamente, a taxa de fotogeração (G) é nula e a concentração de portadores não está em condições estacionárias (Cuevas & Macdonald, 2003) (Sinton & Cuevas, 1996). Assim vem,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \Delta n &= 0 - \frac{\Delta n}{\tau_{PCD}} \\ \tau_{PCD} &= - \frac{\Delta n}{\frac{d}{dt} \Delta n} \end{aligned}$$

Ou seja,

$$\tau_{PCD} = - \frac{1}{\frac{1}{\Delta n} \frac{d}{dt} \Delta n} \quad (3.17)$$

Por outro lado sabemos, pela equação 3.8, que o tempo de vida medido corresponde ao tempo decorrido até que a fotocondutividade da amostra atinja e^{-1} da condutividade inicial. A demonstração vem dada por,

$$\begin{aligned} \Delta n(t) &= \Delta n(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{eff}}\right) \\ \frac{d}{dt} \Delta n &= \exp\left(\frac{-t}{\tau_{PCD}}\right) \\ \ln\left(\frac{d}{dt} \Delta n\right) &= \frac{-t}{\tau_{PCD}} \end{aligned}$$

Obtendo,

$$\tau_{PCD} = \frac{-t}{\ln\left(\frac{d}{dt} \Delta n\right)} \quad (3.18)$$

Se na equação 3.18 $\frac{d}{dt} \Delta n = e^{-1}$ vem que $\tau_{PCD} = t$.

A variante PCD utilizada neste estudo foi a μW -PCD. Esta técnica analisa o decaimento da fotocondutância a partir da reflexão de micro-ondas.

3.2.2 Instrumentação

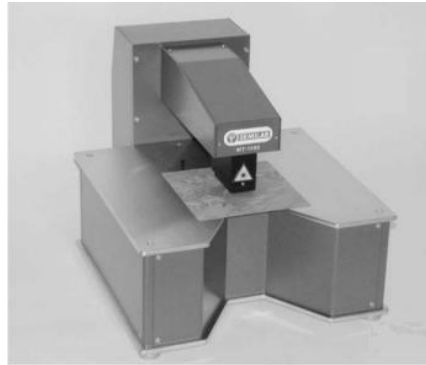


Fig. 3.6– Unidade principal do WT-1000 μ PCD Wafer Tester da Semilab (Semilab Inc., 2008)

Especificações técnicas (anexo 8.3) (Pêra, 2007):

- Radiação de incidência (laser de micro-ondas): 904 nm
- Diâmetro do spot do laser: 3 mm
- Profundidade de penetração do laser no silício em torno dos 30 μ m
- Fonte de micro-ondas variável em torno dos 10.3GHz
- Intervalo de medição de tempos de vida disponível: 100 ns até 20 ms
- Sensibilidade de medição: 1-500 mV

O WT-1000 permite apenas fazer medições num ponto da amostra. Devido à ausência de um sistema automático de translação das amostras, o mapeamento de tempos de vida torna-se uma tarefa complicada e imprecisa. De forma a melhorar este aspecto, *David Pêra* em (Pêra, 2007) desenvolveu um sistema rudimentar, que permite a movimentação da amostra sobre a mesa do sistema com um erro da ordem dos 2,5mm (figura 3.7).

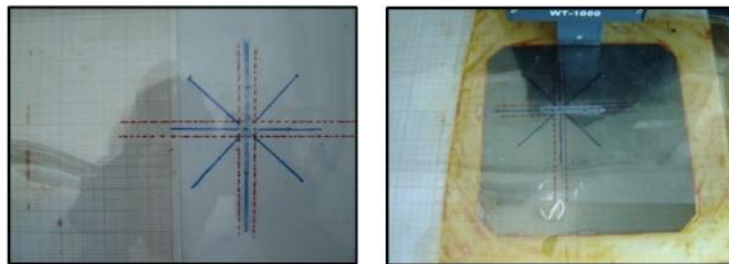


Fig. 3.7 – Sistema rudimentar para movimentar a amostra na unidade principal do WT-1000 da Semilab (Pêra, 2007)

3.2.3 Descrição do processo de medição

A amostra deverá ser colocada na base da unidade principal do WT-1000, certificando que se mantém sempre na mesma posição e utilizando como referência o sistema representado na figura 3.8. Ao clicar no botão *ASET*, o sistema vai medir o tempo de vida no ponto de incidência do *laser*.

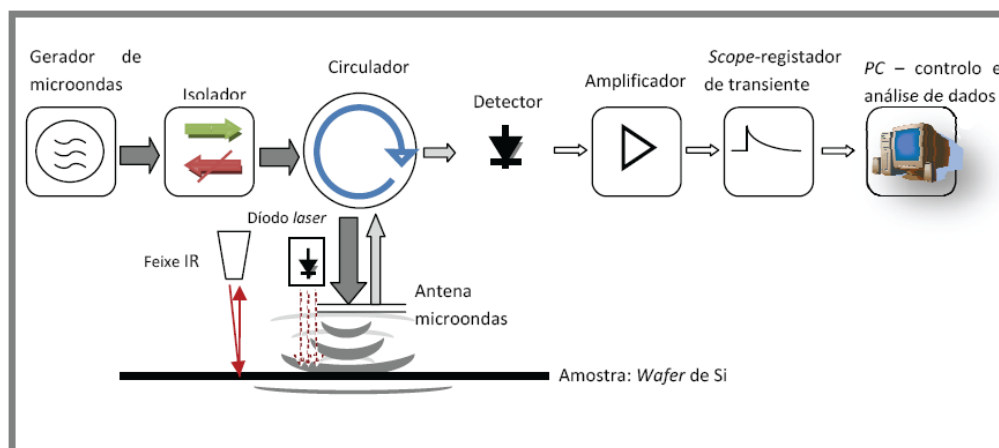


Fig. 3.8 – Esquema de funcionamento do WT-1000 μ PCD da Semilab (Pêra, 2007)

A aproximação transiente da medida dos tempos de vida através da fotocondutância é baseada nas seguintes ideias (Sinton Instruments, Inc., 2006-2010):

1) *Sujeitar a amostra a um pulso curto de luz laser e de decaimento rápido*

O decaimento da luz laser será muito mais rápido do que o decaimento do tempo de vida dos portadores minoritários. Isto significa que a concentração de portadores minoritários em excesso não está em estado estacionário mas em estado transiente.

2) *Medir o decaimento lento da condutividade da folha como função do tempo*

Quando a excitação é removida, os portadores redistribuem-se ao longo da *wafer* e reflectem as micro-ondas. Estas ondas, são detectadas pelo WT-1000, e têm amplitude diferente das micro-ondas incidentes na amostra. A diferença de amplitude entre as ondas emitidas e reflectidas, devolve um sinal proporcional à condutividade da amostra naquele instante de tempo.

3) *Converter a condutividade da folha numa média da densidade de portadores em excesso para cada momento no tempo*

A densidade de portadores em excesso é calculada através da equação 3.7.

4) *Calcular o tempo de vida dos portadores minoritários de carga*

Depois de receber o sinal, o WT-1000 irá fazer vários *fits*, de carácter exponencial ao transiente (equação 3.8) e assim calcular a constante de decaimento. Esta constante corresponde ao tempo de vida efectivo dos portadores minoritários de carga.

4. Medidas em *wafers* de silício

Os principais objectivos das técnicas baseadas nas medições dos tempos de vida são: a caracterização das impurezas e defeitos no material e a descrição da qualidade da passivação da superfície. Esta caracterização permite uma melhor monitorização nos processos de controlo industriais, no sentido em as *wafers* de má qualidade são identificadas e removidas das linhas de produção numa fase inicial do processo.

Para melhor reproduzir os mecanismos accionados pela exposição solar, a medida dos tempos de vida foi feita num regime de baixos níveis de injeção, isto é, 10^{13} a 10^{16} cm^{-3} . Foram utilizadas amostras monocristalinas e multicristalinas, tipo-p (Boro), em que a concentração de dopagem era de $1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Quanto à concentração de portadores minoritários, foram utilizadas condições que originam baixas concentrações, da ordem dos 10^{14} a 10^{16} cm^{-3} onde o mecanismo de recombinação de SRH é dominante.

4.1 Determinação do tempo de vida em volume

A produção de células solares de silício, baseadas em *wafers*, normalmente começa com uma inspecção às *wafers* acabadas de cortar (Bothe, Krain, Brendel, Falster, & Sinton, 2010). Os sistemas de inspecção são desenhados para testar as suas propriedades fundamentais: geometria, integridade do contorno, espessura e resistividade. A medição do tempo de vida em volume é o passo seguinte e tem como finalidade completar a caracterização da *wafer*.

A medição do tempo de vida com recurso a dois métodos distintos foi feita, em primeiro lugar, em *wafers* multicristalinas, não passivadas, estudando a dependência do tempo de vida com a espessura da *wafer*. Depois de se ter experimentado a técnica de redução de espessura para silício multicristalino (para se ganhar confiança com a técnica), aplicou-se a mesma metodologia a amostras de silício monocristalino. Em segundo lugar, foram feitas medidas dos tempos de vida efectivos, apenas em *wafers* monocristalinas, após passivação da superfície obtidas de duas maneiras diferentes.

4.1.1 Por variação de espessura

A primeira etapa experimental tem como objectivo a redução da espessura das amostras. Para tal, construiu-se um engenho rudimentar, ilustrado na figura 4.1, para sujeitar as amostras a um processo de polimento mecânico.

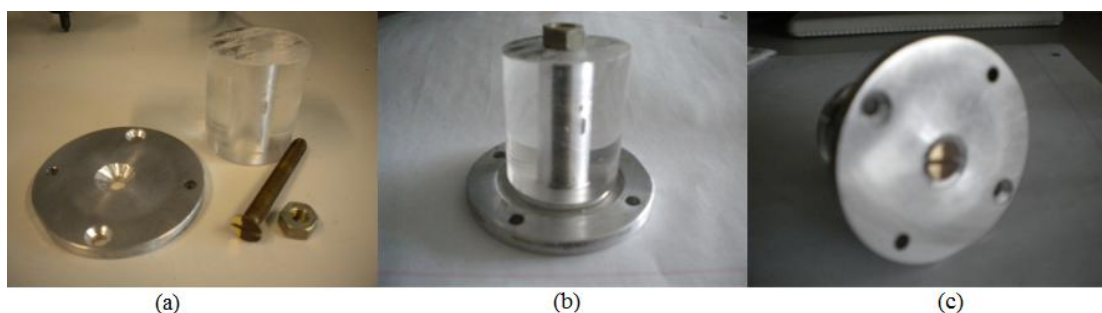


Fig. 4.1 – Engenho rudimentar construído para o processo de polimento mecânico para a redução da espessura das amostras. (a) Componentes utilizados, (b) Perfil do engenho e (c) parte de baixo do engenho onde serão coladas as amostras.

Com o objectivo de testar a prestação do engenho para o polimento das amostras, utilizaram-se cacos de silício multicristalino. A espessura inicial foi medida com o recurso a dois sistemas de medida, ilustrados na figura 4.2.



Fig. 4.2 – Instrumentos de medida das espessuras das amostras. (a) Micrómetro com incerteza de $\pm 5\mu\text{m}$ e (b) Sistema electrónico rudimentar com incerteza de $\pm 1\mu\text{m}$.

Dado que serão tratadas amostras com espessuras da ordem das centenas do μm , o sistema adoptado foi o electrónico, primeiro, pela facilidade que cria no manuseamento das amostras e, segundo, pela menor incerteza associada à medição.

Para iniciar o processo de polimento mecânico, colou-se o caco de silício na parte de baixo do engenho rudimentar com cera de abelha aquecida. Para controlar a variação da espessura utilizaram-se espaçadores de cerâmica⁷ e de plástico⁸. A figura 4.3 mostra o processo de aquecimento da cera de abelha, o engenho rudimentar com a amostra colada e pronta para sofrer um polimento e a máquina utilizada para fazer o polimento mecânico.

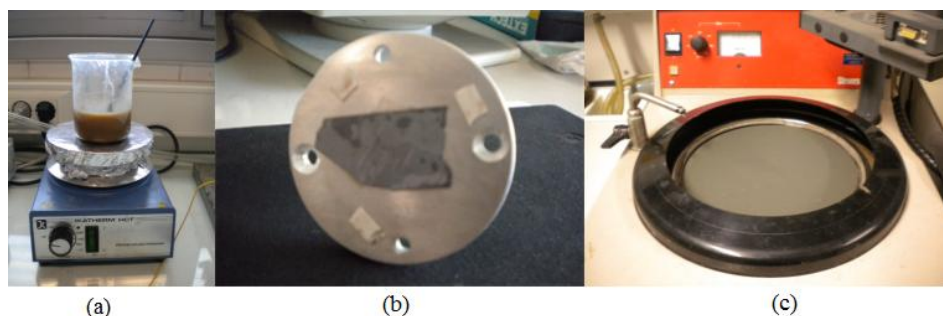


Fig. 4.3 – Processo de colagem da amostra no sistema rudimentar para polimento mecânico. (a) Forno de aquecimento da cera de abelha, (b) Sistema rudimentar com amostra e espaçadores colados e (c) polideira mecânica.

O processo de polimento mecânico está condicionado essencialmente por três parâmetros: (1) tamanho do grão das lixas, (2) velocidade de rotação da polideira e (3) tempo de polimento. Após diversas experiências verificou-se que o melhor resultado era obtido para uma lixa 80p, velocidade de rotação 400 rpm e 5 minutos de polimento. Nestas condições, para uma amostra de $420\mu\text{m}$, conseguiu-se polir $40\mu\text{m}$. Apesar deste resultado satisfatório, quando se tentaram reproduzir as mesmas condições noutras amostras, o que se verificou foi que, ou as amostras partiam – condição muito frequente na maioria das experiências – ou a quantidade de material polido era muito reduzido – da ordem dos $5\text{-}10\mu\text{m}$. Por esse motivo abandonou-se este método e tentou-se fazer o polimento através de soluções químicas.

O processo de polimento químico foi testado para cacos de silício multicristalino e foi feito na hote segundo as fases (a)-(d) descritas na figura 4.4.

⁷ Utilizados para bloquear o processo de polimento (cor branca).

⁸ Utilizados para aumentar a cota da amostra em relação aos espaçadores de cerâmica (transparentes).

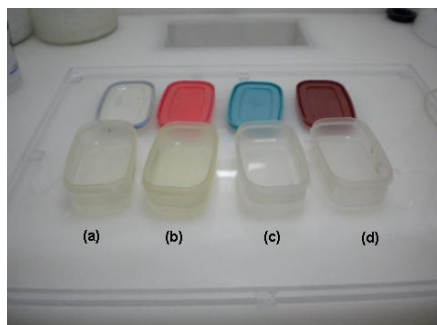


Fig. 4.4 – Polimento químico para a redução da espessura das amostras. (a) *polish*; (b) água do *polish*; (c) HF; e (d) água do HF. O *polish* é a solução responsável pelo polimento da *wafer* e é composta por 75% de HNO_3 , 15% de HF e 10% de CH_3COOH . O HF tem como objectivo a remoção do SiO_2 na superfície das amostras. A água tem um grau de pureza elevado (desionizada) e tem como função limpar os resíduos que ficaram dos processos de *polish* e HF. Deve ser renovada a cada ciclo de limpeza para não contaminar novas amostras.

Com esta experiência verificou-se que eram precisos apenas alguns minutos para polir 30-40 μm . Sendo mais rápido, mais limpo e mais eficiente que o processo de polimento mecânico, optou-se por realizar a variação da espessura das amostras com o processo de polimento químico.

Tendo agora confiança na metodologia aplicada para a variação da espessura nos cacos de silício, cortou-se uma única *wafer* multicristalina em quatro amostras mais pequenas (Fig. 4.5), garantindo, desta forma, que todas têm origem na mesma região do lingote.

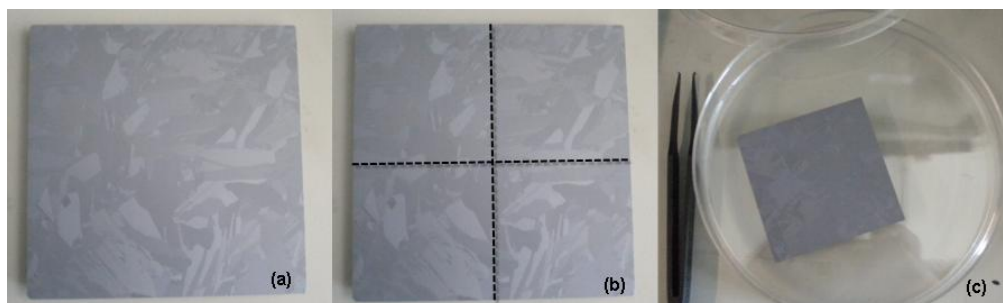


Fig. 4.5 – Amostras multicristalinas silício tipo-p dopado com Boro e de resistividade 0.5-2.0 Ωcm . (a) Wafer de dimensões 10x10cm; (b) Corte com recurso à serra eléctrica nas direcções do picotado. (c) Uma das quatro amostras de dimensões 5x5cm.

A razão para a existência de quatro amostras é porque, tendo área mínima suficiente para ambos os instrumentos de medida, torna-se mais fácil de manusear durante toda a fase experimental.

Depois de as amostras passarem pela fase de polimento químico⁹ são secadas com azoto. As medidas dos tempos de vida efectivos foram feitas no dia seguinte ao polimento químico, para eliminar qualquer hipótese de existência de passivação temporária pelas soluções do *polish* e HF. Os resultados podem ser vistos na tabela 4.1.

⁹ Ao mesmo tempo que serve para reduzir a espessura das amostras também serve como limpeza removendo impurezas à superfície.

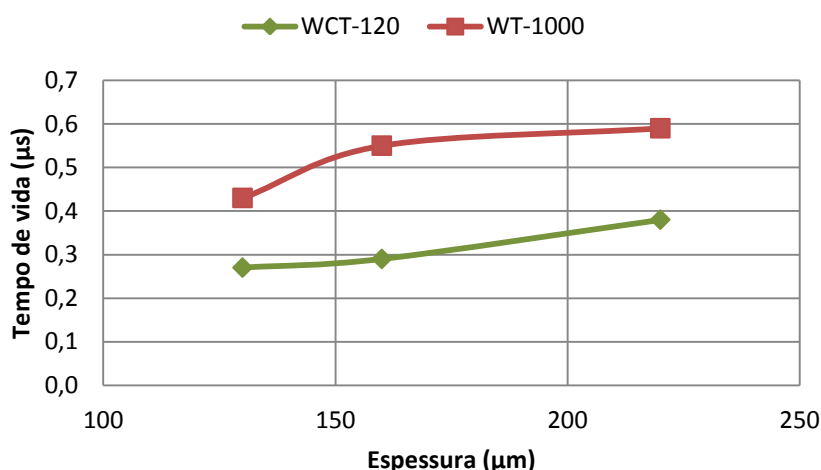
Tab. 4.1 – Medida de tempos de vida por variação da espessura para uma *wafer* multicristalina.

Amostra	Tempo de <i>polish</i> (min)	Espessura (μm)	Tempo de vida medido (μs)	
			WCT-120	WT-1000
1	5	220	0,38	0,59
2	8	160	0,29	0,55
3	8	130	0,27	0,43

Nota 1: O tempo de *polish*, em qualquer uma das fases de polimento químico, não é comparável porque foram utilizadas soluções com diferentes reactividades.

Nota 2: O tempo de vida medido pelo WT-1000, em qualquer uma das fases de medição, é o resultado de uma média dos tempos de vida em quatro pontos relativamente bem definidos no centro da amostra.

A dependência dos tempos de vida com a variação da espessura das amostras, em termos gráficos, vem representada na figura 4.6.

Fig. 4.6 – Medida de tempos de vida por variação da espessura para uma *wafer* multicristalina, utilizando o WCT-120 e o WT-1000

Verificou-se que, quer as medidas estejam a ser feitas pelo WT-1000 da Semilab ou pelo WCT-120 da Sinton, à medida que a espessura das amostras diminui, os tempos de vida efectivos medidos também diminuem. Como já foi referido nos capítulos teóricos, nomeadamente pela equação 2.19, esse facto já era de esperar pois, para amostras não passivadas, as elevadas velocidades de recombinação superficiais têm uma influência maior para amostras com espessuras menores. Notar que, pela mesma razão, os tempos de vida efectivos medidos são muito inferiores aos tempos de vida em volume das amostras.

Comparando os instrumentos de medida, verificou-se, em primeiro lugar, que as medidas obtidas tinham o mesmo tipo de comportamento com a variação da espessura, com um desvio sistemático entre elas. Em segundo lugar, os valores medidos dos tempos de vida através do WT-1000 da Semilab, eram um pouco inflacionados em relação aos valores medidos pelo WCT-120 da Sinton. Ou seja, para as mesmas condições, o instrumento de medida da Semilab dava valores superiores de tempos de vida, o que levou a uma caracterização mais optimista do material por comparação com o WCT-120 da Sinton. Este facto pode estar relacionado com o tipo de medição dos instrumentos. As

medidas realizadas com o WT-1000 são feitas num ponto da amostra, ao passo que com o WCT-120 as medidas são uma média de toda a área da amostra. Este facto faz com que o WCT-120 não seja tão influenciado pelos defeitos e fronteiras de grão como o primeiro.

Neste momento, e após ter confiança na metodologia aplicada às amostras multicristalinas, fez-se o mesmo estudo para uma *wafer* monocristalina Bayer Baysix (Fig. 4.7) cortada em quatro amostras mais pequenas.

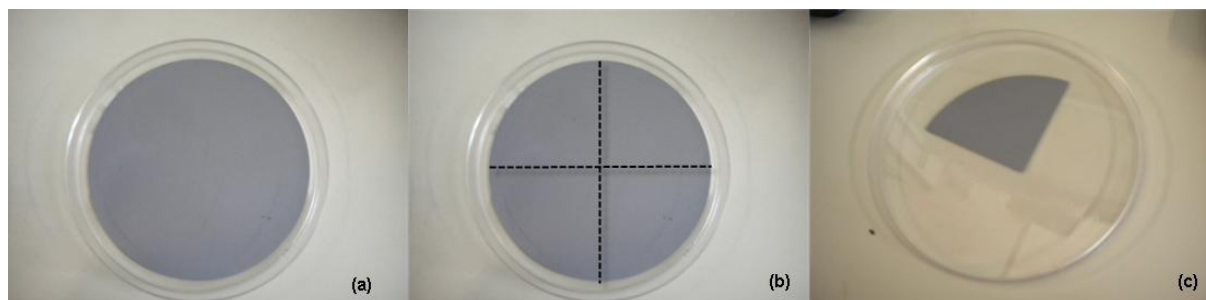


Fig. 4.7 – Amostras monocristalinas silício tipo-p dopadas com Boro e com resistividade 0.5-1.7 Ωcm .

(a) *Wafer* de diâmetro 101 ± 0.5 mm e espessura 400 ± 40 μm ; (b) Corte com recurso à serra nas direcções do picotado. (c) Uma das quatro amostras monocristalinas

Sendo o material monocristalino, espera-se que toda a *wafer* tenha sensivelmente o mesmo tempo de vida. Desta forma é possível aplicar tratamentos/processos diferentes e testar as suas diferenças. Ver-se-á mais à frente, no capítulo 5.1, pelas medidas feitas na Hungria pela Semilab que esta assumpção é verdadeira.

Além das espessuras, a massa das amostras também foi medida com o recurso a uma balança digital com incerteza associada à medição de $\pm 0,1\text{mg}$. Após polimento químico das superfícies das amostras monocristalinas, com a mesma metodologia aplicada em *wafers* multicristalinas, as medidas dos tempos de vida efectivos vêm representadas na tabela 4.2.

Tab. 4.2 – Medida de tempos de vida por variação da espessura para uma *wafer* monocristalina.

Amostra	Tempo de polish (min)	Massa (g)	Espessura (μm)	Tempo de vida medido (μs)	
				WCT-120	WT-1000
1	1	1,6514	360	3,75	5,96
2	4	1,4663	335	2,79	4,74
3	4	1,1051	270	1,50	3,00

Em termos gráficos obtém-se a relação entre massa e espessura, na figura 4.8, e a dependência dos tempos de vida efectivos com a espessura das amostras, figura 4.9.

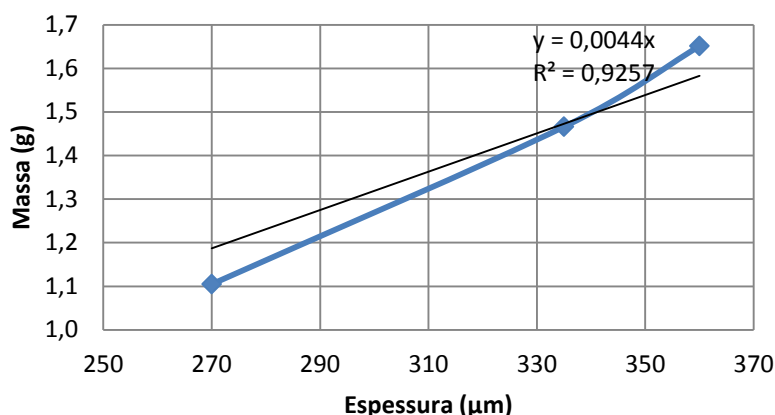


Fig. 4.8 – Relação entre a massa e a espessura para uma wafer monocristalina durante o processo de polimento químico

Ao gráfico da figura 4.8 fez-se uma regressão linear simples aos resultados com a condição inicial da intersecção na origem, para obtenção da equação da linha de tendência. Sabemos que o coeficiente de determinação R^2 varia no intervalo $0 < R^2 < 1$ sendo que para $R^2=0$ não existe nenhuma relação linear e para $R^2=1$ existe uma relação linear exacta. Neste sentido, verificou-se um valor muito próximo dos 100%, o que levou a uma elevada confiança na relação linear entre as duas variáveis.

Como seria de esperar, espessuras maiores levam a maiores massas de amostras e daí o declive da linha de tendência ser positivo. Pela equação da recta, cada μm polido, pelos processos de polimento químico já mencionados, equivaleu a 4,4 mg de massa perdida. Dado ser um polimento químico, a remoção de material é feita em todas as direcções sem preferências. Por comparação com a espessura, a maioria do material é perdido nas superfícies superior e inferior, devido às elevadas áreas de exposição química, apesar de os vértices e lados das amostras também poderem perder material.

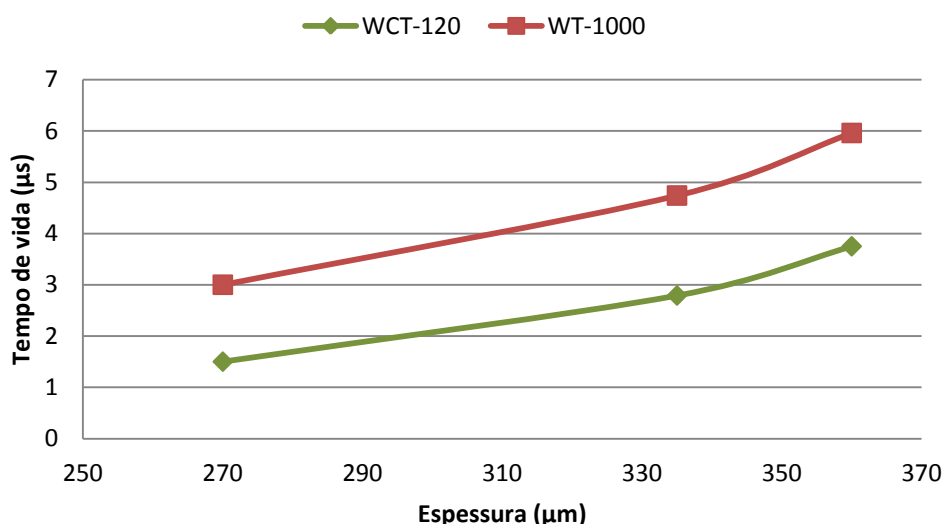


Fig. 4.9 - Medida de tempos de vida de uma wafer monocristalina, por variação da espessura, utilizando o WCT-120 e o WT-1000

Relativamente ao gráfico da figura 4.9, verificou-se que as medidas obtidas com os dois instrumentos têm o mesmo tipo de comportamento com a variação da espessura, com um desvio sistemático entre elas.

Por comparação com o caso multicristalino, verificou-se de igual forma que menores espessuras levam a menores tempos de vida efectivos. Como já foi mencionado, esse facto está relacionado com a existência de grandes velocidades de recombinação à superfície que levam a maiores eventos de recombinação dos portadores e, por consequência, a menores tempos de vida efectivos.

Comparando os equipamentos de medida, tal como se fez na análise para as amostras multicristalinas, verificou-se novamente que os valores medidos dos tempos de vida através do WT-1000 da Semilab eram um pouco inflacionados em relação aos valores medidos pelo WCT-120 da Sinton. Ou seja, para as mesmas condições, o instrumento de medida da Semilab dava valores superiores de tempos de vida, o que levou a uma caracterização mais optimista do material por comparação com o WCT-120 da Sinton. Tal como já foi referido, essa informação pode estar relacionada com o facto de o WT-1000 fazer medições apenas num ponto da amostra e o WCT-120 fazer uma média de toda a área da amostra, não sendo tão influenciado pelos defeitos e impurezas como o primeiro instrumento.

Para amostras não passivadas o tempo de vida dos portadores minoritários à superfície tende para zero e nessa lógica, pela equação 2.13, estima-se que o tempo de vida em volume seja muito superior ao tempo de vida efectivo medido por qualquer um dos instrumentos de medida.

4.1.2 Por passivação da superfície

Antes da etapa experimental da passivação da superfície, as amostras são sujeitas ao processo de polimento químico descrito na figura 4.4. O procedimento foi feito em amostras monocristalinas utilizadas na secção 4.1.1. Em primeiro lugar, usou-se o SiO_2 como camada passivadora e, em segundo lugar, uma solução de iodo-etanol.

Esta secção tem como principal objectivo aumentar o tempo de vida dos portadores minoritários à superfície das amostras, levando a que o tempo de vida efectivo medido seja relativamente próximo do valor do tempo de vida em volume que queremos estimar.

4.1.2.1 Usando SiO_2

Para a realização deste estudo, a amostra monocristalina utilizada foi a amostra #3 da secção 4.1.1. de 270 μm de espessura e resistividade 1 Ωcm . Como já foi referido na secção 2.3, esta etapa experimental consiste apenas em sujeitar a amostra a uma simples oxidação térmica, com injeção de oxigénio num forno, durante um determinado período de tempo e uma determinada temperatura.

O forno, representado na figura 4.10, foi inicialmente aquecido até a uma temperatura de *set point* de 840°C.

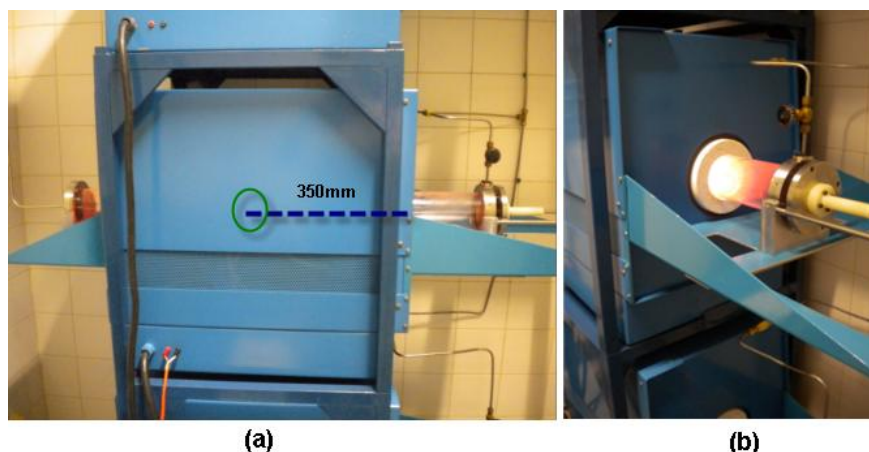


Fig. 4.10 – Forno utilizado para a passivação com SiO_2 . (a) Frente do forno. O círculo a verde mostra o local onde a amostra foi colocada e o picotado azul mostra a distância (350mm) que a amostra percorreu através de uma barquinha de quartzo, para ficar à temperatura máxima definida pelo set point. (b) Fotografia da entrada do forno já aquecido a 840°C .

As espessuras típicas para camadas passivantes de SiO_2 , por oxidação térmica seca, variam de 10-100nm (RASIRC, 2008). Dentro desse intervalo, optou-se por escolher uma espessura de 30nm.

Pela equação 4.2 é possível saber o tempo de permanência no forno para a criação de uma camada de 30nm de espessura a 840°C . Para tal é necessário saber o valor da constante de taxa parabólica “B”. Para 840°C , da figura 2.5, tirou-se um valor de $B = 0,002 \mu\text{m}^2/\text{h}$. Neste sentido, para uma oxidação seca de 30 nm de espessura a 840°C , obteve-se um tempo de permanência da amostra no forno de 27 minutos.

O facto de o sistema de mobilidade da amostra no interior do forno ser bastante rudimentar, resultou numa dificuldade em tirar rapidamente a amostra do forno, demorando-se cerca de 2-3 minutos a mais do que o tempo previsto. Pela mesma razão, apenas uma das superfícies da amostra ficou totalmente exposta ao oxigénio do forno, sendo que a outra superfície ficou voltada para baixo em contacto com o porta-amostras da barquinha de quartzo. Imediatamente a seguir a retirar a amostra do forno, mediu-se a temperatura no local da amostra, com o recurso a um termopar, tendo-se obtido um valor de 895°C - um valor consideravelmente acima do previsto.

A amostra, depois de sofrer do processo de passivação por oxidação térmica, não mostrou visivelmente qualquer mudança de cor ou diferenças na textura à superfície.

Os tempos de vida medidos antes e depois da passivação da superfície, com SiO_2 , podem ser vistos na tabela 4.3.

Tab. 4.3 – Medida de tempos de vida, antes e depois da passivação da superfície, usando SiO_2 , para a amostra #3 de 270 μm de espessura

	Tempo de vida medido (μs)	
	WCT-120	WT-1000
sem passivação	1,50	3,00
com passivação	0,42	0,41

Verificou-se que os tempos de vida medidos, após passivação da superfície, baixaram ao invés de aumentarem, contrariamente ao esperado. Nas medidas feitas com o WCT-120 da Sinton, verificou-se uma diminuição do valor do tempo de vida medido em 3,57 vezes (-257%) e no caso do WT-1000 da Semilab, uma diminuição ainda mais considerável de 7,32 vezes (-632%). Como o valor medido

após passivação é inferior ao medido antes da passivação significa que o material foi danificado em volume devido ao processo de oxidação térmica.

No sentido de confirmar se a oxidação térmica tinha realmente danificado o material, mergulhou-se a amostra num banho de HF de alguns segundos para remover a possível passivação da superfície. Mediu-se o tempo de vida imediatamente de seguida e o resultado, antes e depois do banho com HF, pode ser visto na tabela 4.4.

Tab. 4.4 – Medida de tempos de vida, antes e depois do banho de HF, a seguir à passivação da superfície, usando SiO_2 , para a amostra 3 de 270 μm de espessura

	Tempo de vida medido (μs)	
	WCT-120	WT-1000
Com SiO_2 antes do HF	0,42	0,41
Com SiO_2 depois do HF	0,32	0,38

Verificou-se que o tempo de vida medido baixou após o banho com HF. Isto significa que, de facto, a superfície da amostra estava temporariamente passivada com o SiO_2 e que a oxidação térmica, naquele tempo e àquela temperatura, danificou realmente o material em volume. Como já foi referido, a amostra esteve cerca de 2 a 3 minutos a mais no interior do forno e, ao invés de estar a uma temperatura de *setpoint* de 840°C, estava aproximadamente a 900°C. A esta temperatura, o valor de B é 0,005 $\mu\text{m}^2/\text{h}$, maior em 2,5 vezes (+150%) do que o utilizado. Isto significa que para uma camada de óxido pré-definida de 30nm, o tempo de permanência no forno seria de aproximadamente 11 minutos e não quase 30 minutos. Desta forma, uma temperatura de 900°C e um tempo de permanência no forno de 30 minutos, devolve uma camada de óxido de 0,05 μm , ou seja, 50nm ao invés dos 30nm planeados no início da experiência - quase 1,7 vezes superior (+67%).

A rápida passagem de uma temperatura de difusão para uma temperatura ambiente, pode ter levado a um congelamento de alguns defeitos no interior do material. Esta condição levou a um agravamento dos mecanismos de recombinação em volume e fez com que a passivação da superfície não fosse eficaz neste caso.

De facto, por (Ghandhi, 1994) e (Murray & Carey, 1988), quando o crescimento do óxido se dá a temperaturas abaixo dos 1000 °C, paralelamente à interface $\text{SiO}_2\text{-Si}$ desenvolvem-se consideráveis stresses compressivos que estão relacionados com as diferenças entre o volume molar do silício e do óxido, resultando num rácio de 4/9¹⁰. Para além disso, o arrefecimento rápido, causado pela temperatura ambiente, resulta num aumento ainda maior desse stress dadas as diferenças na expansão térmica entre os dois materiais. O stress interfacial resultante compressivo é elevado o suficiente ($\approx 10^4$ N/cm) para produzir deslocamentos (defeitos lineares), assim como causar a difusão de impurezas em volume, podendo causar defeitos intersticiais ou substitucionais na rede cristalina.

Em relação aos instrumentos de medida, verificou-se o contrário do que foi dito no estudo da medida de tempo de vida por variação de espessura. Isto é, as medidas dos tempos de vida após passivação com SiO_2 , feitas quer pelo WCT-120 como pelo WT-1000, são muito idênticas. Mesmo as medidas após banho de HF continuam a ser muito próximas para ambos os instrumentos. Este facto pode estar relacionado com os defeitos agravados ao nível do volume. Mesmo em condições quase-estacionárias (WCT-120), em que os portadores estão constantemente a ser gerados à superfície, os graves defeitos criados no material impedem que os portadores minoritários cheguem à superfície. Desta forma, a medida em condições QSS aproxima-se da transiente (WT-1000) que, por definição, não permite a difusão dos portadores até à superfície.

¹⁰ À medida que o rácio tende para a unidade o stress compressivo desaparece.

4.1.2.2 Usando iodo-etanol

A técnica de passivação com a solução saturada de iodo molecular em suspensão em etanol (iodo-etanol), consiste em cobrir ambas as superfícies de uma amostra com este elemento químico passivador. Para tal foi utilizado um invólucro de plástico transparente à luz.

O elemento passivador tem a seguinte composição:

- Iodo (I_2) 10g
- Etanol 99% (C_2H_6O) 100 ml
- Concentração $0,8 \text{ moldm}^{-3}$

Dado que se trata de uma solução química, de alguma perigosidade, o manuseamento de todo o processo foi feito dentro da hote.

Tendo em conta (Pêra, 2007), a concentração da solução passivadora de iodo-etanol mais eficiente foi de $0,08M$. Dado que a concentração inicial é de $0,8M$, fez-se uma dissolução por uma razão de 10 com etanol para obter a concentração desejada. A amostra utilizada para a realização deste estudo foi a amostra monocristalina #1 da secção 4.1.1. com $360 \mu\text{m}$ de espessura e resistividade $1 \Omega\text{cm}$.

Com recurso a um conta-gotas, colocou-se cerca de três gotas da solução de iodo-etanol no interior do invólucro de plástico, para que a amostra não entrasse em contacto com o polímero antes de ser passivada. Com o recurso a um papel, alisou-se a superfície do invólucro espalhando uniformemente o iodo-etanol (Fig. 4.11a).

De seguida, envolveu-se ambas as superfícies da amostra de silício com o agente passivador, colocando-a no interior do invólucro de plástico. Antes de fechar o invólucro, alisou-se com um papel toda a região que contém agente passivador, principalmente a zona da superfície da amostra. O objectivo é que não existam bolhas de ar ou bolhas de iodo-etanol, garantindo a formação de um filme o mais fino e uniforme possível (Fig. 4.11b). Se necessário pode remover-se o excesso de solução e só depois fechar o invólucro.

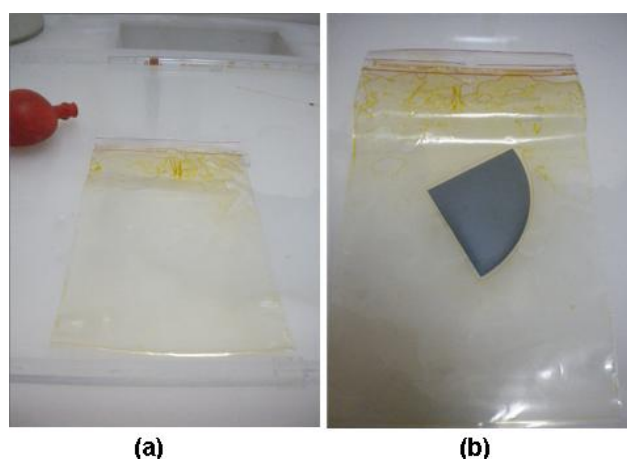


Fig. 4.11 – Passivação com iodo-etanol. (a) Invólucro de plástico com iodo-etanol e (b) *wafer* monocristalina ensacada com iodo-etanol

Com a amostra no interior do invólucro de plástico, mediram-se os tempos de vida depois da passivação da superfície. Os resultados, antes e depois da passivação da superfície com iodo-etanol, podem ser vistos na tabela 4.5.

Tab. 4.5 – Medida de tempos de vida, antes e depois da passivação da superfície, usando iodo-etanol, para a amostra #1, de 360 μm de espessura

	Tempo de vida medido (μs)	
	WCT-120	WT-1000
sem passivação	3,75	5,96
com passivação	12,75	12,09

Ao contrário da passivação anterior com SiO_2 , a passivação feita com iodo-etanol foi eficiente, visto que as medidas dos tempos de vida feitas após passivação da superfície apresentam-se consideravelmente superiores às medidas feitas sem passivação. Conseguiu-se um aumento de 3,4 vezes (+240%) no WCT-120 da Sinton e 2 vezes (+103%) no WT-1000 da Semilab.

Este resultado mostra que a velocidade de recombinação à superfície estava a ter um impacto considerável na medida dos tempos de vida em volume. Com esta solução eficiente de passivação da superfície, conseguiu-se diminuir temporariamente os mecanismos de recombinação superficiais e obter valores do tempo de vida efectivo mais próximos dos valores dos tempos de vida em volume, tal como era o objectivo no início deste estudo.

Tal como na passivação com SiO_2 , as medidas dos tempos de vida feitas pelo WCT-120 da Sinton e pelo WT-1000 da Semilab são muito próximas. Ao passivar eficientemente a superfície das amostras, diminuiu-se a densidade de estados localizados na superfície, responsáveis pela recombinação. Este resultado faz com que não haja diferenças significativas entre uma medida feita com o método QSS (WCT-120) ou com transiente (WT-1000). Isto acontece porque não existindo tantos eventos de recombinação à superfície, é irrelevante o facto de o transiente não permitir uma difusão dos portadores até à superfície.

No geral, para o estudo das medidas de tempos de vida por passivação da superfície, verifica-se o seguinte:

- A passivação por oxidação térmica não foi tão eficiente como por passivação química. A passivação térmica pode até danificar o material e prejudicar os estudos de caracterização ao invés de contribuir para uma melhor avaliação.
- A passivação com iodo-etanol tem a vantagem de não precisar de exposição a temperaturas elevadas, bastando uma temperatura ambiente. Para além disso, é um método simples e rápido, que devolve resultados bastantes satisfatórios no que respeita à medida dos tempos de vida dos portadores em volume. Apesar disso, tem a desvantagem da não reproductibilidade, como já foi referido no capítulo teórico, já que não é possível garantir as mesmas concentrações de iodo-etanol em pontos específicos da amostra ou invólucro.

4.2 Determinação da velocidade de recombinação superficial

Tal como já foi referido, a velocidade de recombinação superficial representa o tempo de recombinação dos electrões e buracos à superfície. Para baixos níveis de injeção, e para silício tipo-p, a velocidade de recombinação à superfície (s_r) é muito próxima da velocidade de recombinação dos portadores minoritários (s_n) (Pêra, 2007).

O tempo de vida efectivo máximo medido numa *wafers* monocristalina relativamente fina, estará sempre limitado pelo processo de recombinação à superfície. Mesmo quando se assume um tempo de vida em volume infinito, vem sempre, a inequação:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} > \frac{1}{\tau_s} \quad (4.1)$$

Se assumirmos que as velocidades de recombinação à superfície são as mesmas para cada superfície, superior e inferior, vem (Kampwerth, H. et al., 2003):

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2s_n}{W} \quad (4.2)$$

onde W é a espessura do material.

Se assumirmos elevadas velocidades de recombinação à superfície, por comparação com a recombinação em volume, vem (Gupta, D. et al., 1998):

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{\pi^2 D_n}{W^2} \quad e \quad \frac{1}{\tau_b} \ll \frac{\pi^2 D_n}{W^2} \quad (4.3)$$

onde D_n é a difusividade dos electrões.

Após passivação da superfície, a velocidade de recombinação superficial é reduzida. Nestas condições, a forma geral do tempo de vida efectivo pode ser descrito como uma combinação das equações 4.2 e 4.3 (Gupta, D. et al., 1998) com um desvio relativo inferior a 5% (Lee, 2003) em relação à solução exacta de τ_{eff} :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \left(\frac{2s_n}{W} + \frac{\pi^2 D_n}{W^2} \right) \quad (4.4)$$

Tomando em conta a equação 2.13, a inequação 4.1 e as equações 4.2 e 4.4, é possível determinar a velocidade de recombinação dos portadores minoritários.

O limite máximo da velocidade de recombinação à superfície é dado por duas aproximações: (1) válida para velocidades de recombinação iguais em ambas as superfícies da amostra (eq. 4.5) e (2) válida para velocidades superficiais baixas conseguidas através de técnicas de passivação (eq. 4.6):

$$s_n < \frac{W}{2\tau_{eff}} \quad (4.5)$$

$$s_n < \left(\frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{\pi^2 D_n}{W^2} \right) \frac{W}{2} \quad (4.6)$$

Assumindo que o coeficiente de difusão dos electrões é constante para condições estáveis de temperatura, vem (Pêra, 2007)

$$D_n = \frac{k_B T}{q} \mu_n \quad (4.7)$$

O valor da mobilidade de electrões depende da concentração de dopante e da temperatura e pode ser obtido pelo gráfico da figura 4.12.

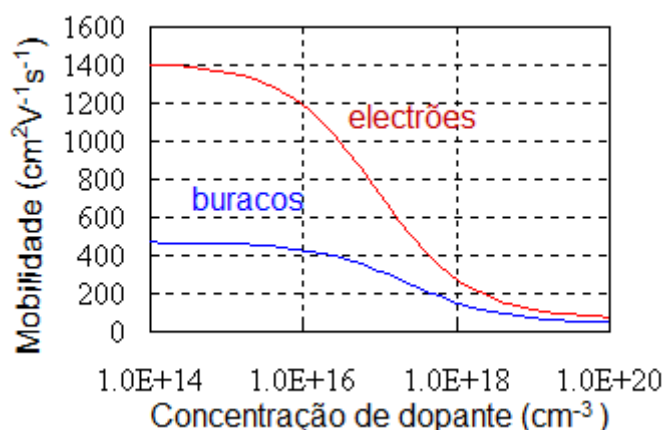


Fig. 4.12 – Mobilidade dos electrões e buracos, para uma temperatura de 300K, em função da concentração de átomos aceitadores. (Universidade do Colorado)

Para uma concentração de dopante de $1,5\text{E}+16\text{ cm}^{-3}$ e temperatura de 300K, obtém-se uma mobilidade de electrões de $1123\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Universidade do Colorado). Substituindo esse valor na equação 4.7 obtém-se $D_n=29,04\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Neste momento temos todas as variáveis necessárias para a determinação da velocidade de recombinação à superfície.

Os resultados, sem e com passivação da superfície, podem ser vistos nas tabelas 4.6 e 4.7, respectivamente.

Tab. 4.6 – Velocidades máximas de recombinação à superfície para uma *wafer* monocristalina não passivada com diferentes espessuras

Amostra	Espessura (μm)	Tempo de vida medido (μs)		s_{max} (cm/s)	
		WCT-120	WT-1000	WCT-120	WT-1000
1	360	3,75	5,96	4800	3020
2	335	2,79	4,74	6004	3534
3	270	1,50	3,00	9000	4500

Tab. 4.7 – Velocidades máximas de recombinação à superfície para uma *wafer* monocristalina passivada com diferentes espessuras

Amostra / Tipo passivação	Espessura (μm)	Tempo de vida medido (μs)		s_{max} (cm/s)	
		WCT-120	WT-1000	WCT-120	WT-1000
1 / iodo-etanol	360	12,75	12,09	1412	1489
3 / SiO_2	270	0,42	0,41	26835	27619

Para amostras sem passivação da superfície, verificou-se que a velocidade de recombinação superficial, para ambos os instrumentos de medida, aumenta à medida que a espessura da amostra diminui. Este resultado confirma que, de facto, a velocidade de recombinação à superfície tem mais impacto nas amostras com espessuras menores.

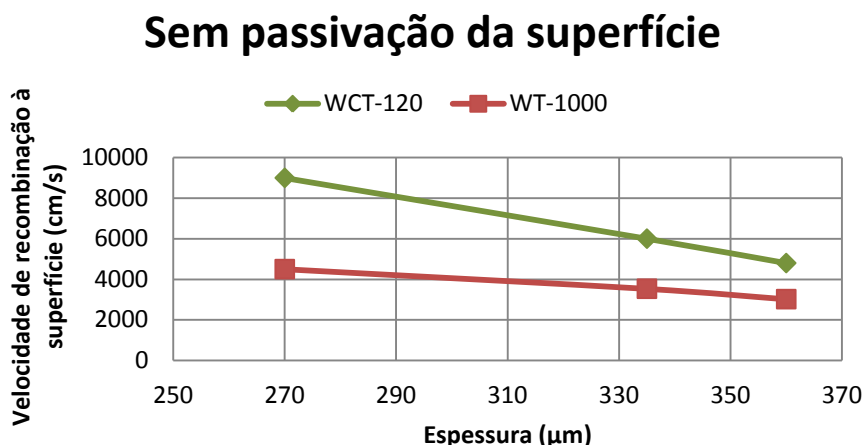


Fig. 4.13 – Velocidade de recombinação à superfície em função da espessura para uma *wafer* monocristalina sem passivação

Verificou-se em todos os casos que a velocidade de recombinação superficial tem uma ordem de grandeza dos milhares de cm/s. Esta situação, já esperada para amostras não passivadas, significa que a densidade de portadores à superfície é desprezável em relação à densidade de portadores em volume.

Na tabela 4.7, após passivação da superfície da amostra #1 com iodo-etanol, verificou-se que a velocidade de recombinação à superfície diminuiu 3,4 vezes (-240%) com a medida feita pelo WCT-120 e 2 vezes (-51%) com o WT-1000.

A figura 4.14 ilustra o bom resultado obtido para a passivação com a solução de iodo-etanol em termos da redução da velocidade de recombinação à superfície.

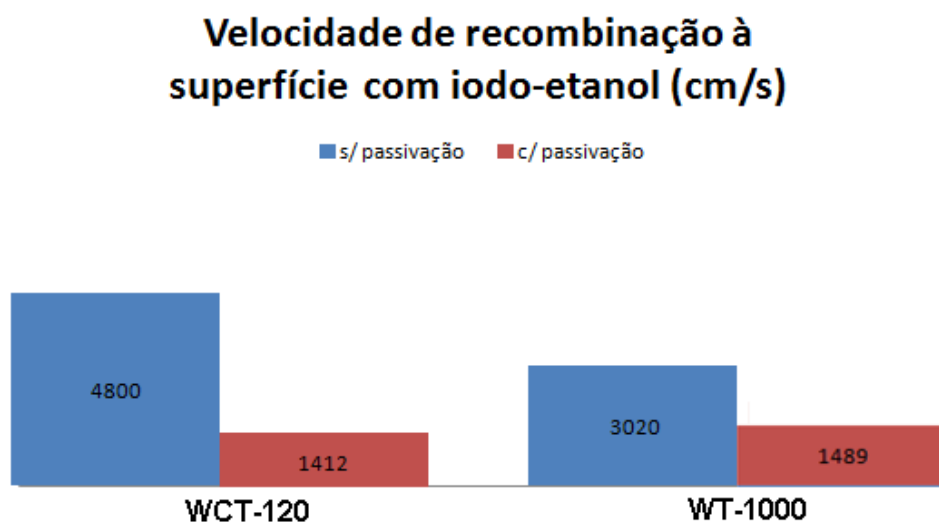


Fig. 4.14 – Velocidade de recombinação à superfície antes e depois da passivação com a solução de iodo-etanol

Pelas equações 4.1 e 4.3, e para elevadas velocidades de recombinação à superfície, é possível estimar o valor máximo do tempo de vida efectivo medido. Os resultados são apresentados na tabela 4.8.

Tab. 4.8 – Limite máximo do tempo de vida medido para elevadas velocidades de recombinação à superfície (amostras sem passivação)

Espessura (μm)	τ_{eff} máximo (μs)
360	4,52
335	3,92
270	2,54

Verificou-se que apenas o instrumento de medida WCT-120 da Sinton está de acordo com os resultados obtidos. Para todas as espessuras, as medidas do WT-1000 são superiores ao limite máximo apresentado na tabela 4.8. Neste sentido, podemos afirmar que existem fortes indicações que o equipamento de medida da Semilab está inflacionado em relação aos resultados.

5. Estudo comparativo entre os dois sistemas

Este capítulo tem como finalidade a concretização do objectivo desta dissertação. Isto é, a comparação dos instrumentos de medida WCT-120 da *Sinton Instruments* e WT-1000 da *Semilab Semiconductors*, em medidas dos tempos de vida efectivos, para amostras de silício monocristalino Bayer Baysix tipo-p dopadas com Boro.

Para reforçar o estudo comparativo entre os dois sistemas, pediu-se à *Semilab Semiconductors*, na Hungria, que fizesse uma medida de referência numa amostra monocristalina de $400\mu\text{m}$ - idêntica à ilustrada na figura 4.5a. Em Lisboa fez-se a mesma medida, com a mesma amostra, tendo-se obtido os seguintes resultados:

Tab. 5.1 – Medidas com o WCT-120 da Sinton e WT-1000 da Semilab para uma *wafer* monocristalina não passivada

Espessura (μm)	Tempo de vida medido (μs)	
	WCT-120	WT-1000
400	2,14	5,84

5.1 Comparação com medidas de referência da Semilab

Para a obtenção das medidas de referência foram utilizados cinco sistemas diferentes em que o método utilizado era o μW -PCD. Os três primeiros sistemas permitem obter mapas de resultados e os últimos dois apenas medidas pontuais – tal como o WT-1000 em Lisboa.

- WT-2000 PVN (*mapping*)
- WT-2010D1 (*mapping*)
- WT-2010D2 (*mapping*)
- WT-1200 (pontual)
- WT-1000res (pontual)

Para eliminar o efeito de bordas nos mapas foi utilizada uma exclusão de bordas de 5 mm. Os resultados podem ser vistos na figura 5.1.

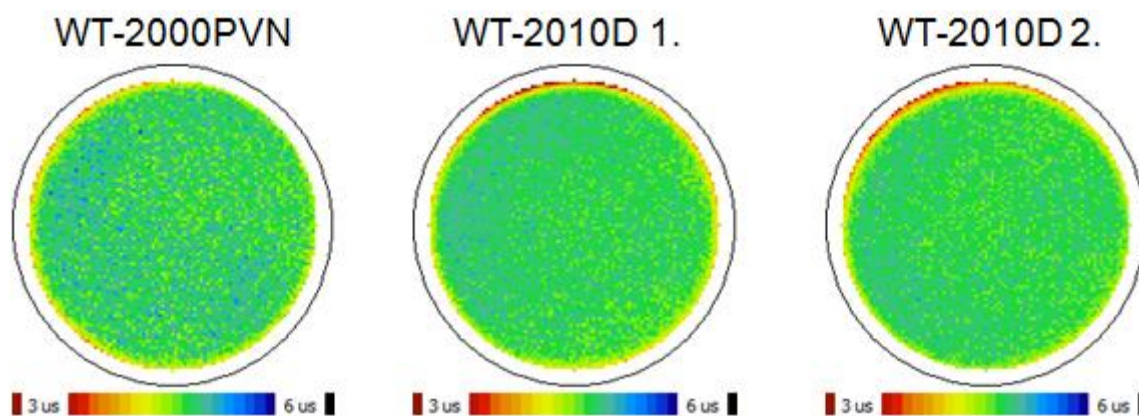


Fig. 5.1 – Mapping dos tempos de vida medidos para uma wafer monocristalina não passivada pelos sistemas WT-2000PVN, WT-2010D1 e WT2010D2 da Semilab

Verificou-se uma homogeneidade nos tempos de vida efectivos medidos que, pela escala de cores, estará entre 4 a 5 μ s. Mesmo excluindo 5mm das bordas da amostra, verificou-se uma cor avermelhada nesse limite, indicando tempos de vida mais baixos. Neste sentido confirma-se que nas bordas das amostras existem defeitos que levam à diminuição dos tempos de vida nestas zonas, devido a elevados centros de recombinação.

O centro da *wafer* foi medido com os sistemas pontuais WT-1200 e WT-1000res. Os resultados podem ser vistos na figura 5.2.

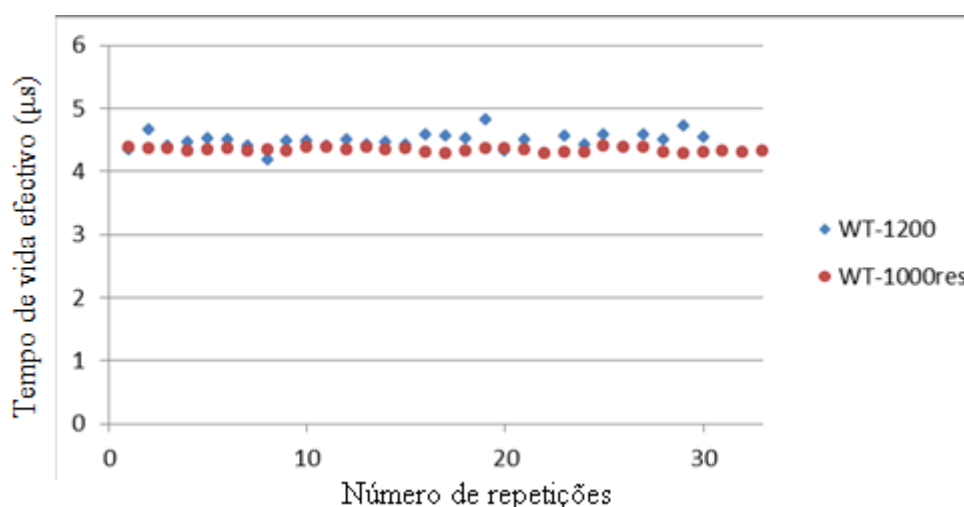


Fig. 5.2 – Medidas dos tempos de vida efectivos para uma wafer monocristalina não passivada pelos sistemas WT-1200 e WT-1000res da Semilab

Pelo facto de os mapas serem homogéneos, é possível comparar a média do tempo de vida obtido pelos mapas e o valor do ponto central medido pelos sistemas pontuais. Verificou-se que não existiam diferenças significativas entre a média dos mapas e o valor do ponto central da amostra. Os resultados podem ser vistos na tabela 5.2.

Tab. 5.2 – Medidas de referência da Semilab do tempo de vida efectivo para uma *wafer* monocristalina não passivada

Espessura (μ m)	Tempo de vida medido (μ s)	
	Média todos os sistemas	Diferentes sistemas
400	4,60	4,34 - 4,80

Comparando os resultados das tabelas 5.1 e 5.2 verificou-se, em primeiro lugar, que os valores de referência obtidos na Hungria são da mesma ordem de grandeza dos obtidos em Lisboa. Este facto é indicativo de uma boa estimativa feita pelos instrumentos de medida WCT-120 e WT-1000.

Em relação ao valor médio de referência, verifica-se que o resultado com o WCT-120 foi 2,15 vezes menor (-115%) e com o WT-1000 foi 1,27 vezes maior (+21,2%). Com isto, é possível dizer que dos dois sistemas de medida, o WT-1000 é o que mais se aproxima do valor de referência. Já que utilizam o mesmo método de medida – μ W PCD – este facto não surpreende. Estes resultados constituem uma validação dos valores obtidos em Lisboa com o WCT-1000 da Semilab instalado no laboratório da FCUL.

A tabela 5.3 mostra a reunião dos valores dos tempos de vida medidos em Lisboa e na Hungria.

Tab. 5.3 – Medidas do tempo de vida efectivo, feitas em Lisboa e na Hungria, numa *wafer* monocristalina não passivada

Tempo de vida medido (μ s)			
Lisboa (FCUL)		Hungria (Semilab)	
WCT-120	WT-1000	Média de todos os sistemas	Diferentes sistemas
2,14	5,84	4,60	4,34 - 4,80

5.1.1 Comparação de medidas com os dois sistemas

Tendo em conta os resultados obtidos nas secções anteriores, para amostras monocristalinas, verificou-se que:

- (1) Em amostras sem passivação da superfície, existe uma forte indicação de que o WT-1000 dava valores de tempos de vida inflacionados em relação ao WCT-120;
- (2) Após passivação da superfície, os valores medidos pelos dois sistemas aproximavam-se. No entanto, como a diferença não era nula, verificou-se que o WCT-120 dava valores acima dos medidos pelo WT-1000.

De forma a visualizar-se a tendência na discrepância/concordância entre os dois instrumentos de medida, quer para estudos feitos por variação de espessura quer por passivação da superfície, construiu-se um gráfico, ilustrado na figura 5.3.

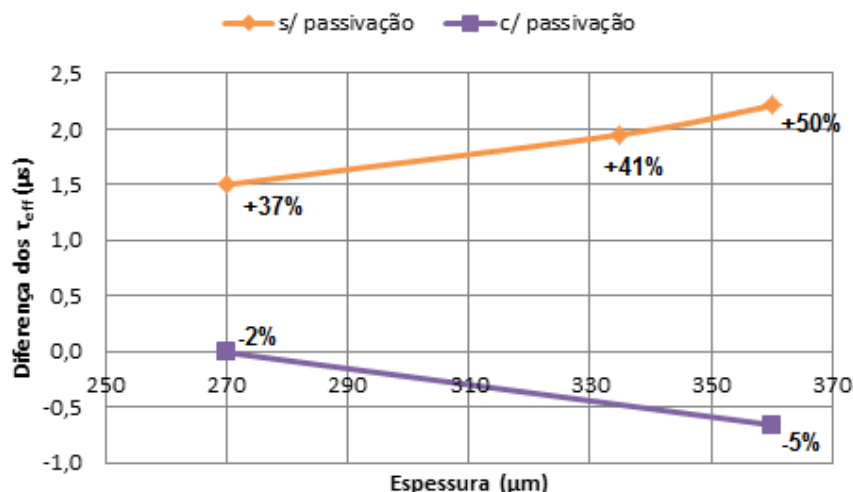


Fig. 5.3 – Diferença dos tempos de vida efectivos medidos com o WT-1000 e o WCT-120 para uma *wafer* monocristalina. Os valores apresentados referem-se à diferença de valores do primeiro sistema em relação ao segundo sistema.

Em primeiro lugar, podemos dizer que se verificou uma enorme diferença de resultados com e sem passivação da superfície. No primeiro caso, a discrepância entre os dois sistemas foi bastante reduzida. Sendo um valor tão baixo até é possível afirmar que os dois sistemas estavam em concordância. No segundo caso, a discrepância foi bastante superior, atingindo diferenças de 50% - um valor bastante considerável. Verificou-se ainda que a redução na espessura das amostras levava a um aumento na concordância entre os dois sistemas.

Como já foi referido, sob condições transientes (WT-1000), as amostras com elevada recombinação à superfície, têm uma grande quantidade de portadores em volume. Isto acontece porque os portadores que se recombinaem à superfície, não têm tempo de ser repostos por novos portadores gerados. Desta forma, nas medidas sob condições transientes, a superfície não representa uma influência tão elevada como na condição quase-estacionária (WCT-120). Desta forma explica-se: (1) a discrepância de resultados para amostras não passivadas, onde o WT-1000 dava valores superiores ao WCT-120 e (2) a concordância entre os dois sistemas para superfícies passivadas.

6. Conclusão

Em termos gerais, esta dissertação testou dois sistemas de medida baseados no decaimento fotocondutivo de *wafers* de silício cristalino tipo-p. O parâmetro de medida foi o tempo de vida dos portadores minoritários de carga – um parâmetro de extrema importância na caracterização da qualidade cristalográfica das *wafers*. O seu conhecimento permite que, numa fase inicial dos processos de produção de células fotovoltaicas, as *wafers* de má qualidade sejam removidas das linhas de produção, levando à optimização nas eficiências das células feitas a partir desse material. Neste sentido, a comunidade fotovoltaica desenvolveu sistemas baseados em diferentes métodos, para que o parâmetro seja estimado com elevado grau de confiança.

Os sistemas de medida estudados nesta dissertação foram: o WCT-120 da *Sinton Instruments* e o WT-1000 da *Semilab Semiconductors*. Ao passo que o primeiro funciona em condições quase-estacionárias em termos de iluminação, o segundo funciona em condições transientes. Por outro lado, os dois sistemas diferem na forma como estimam a variação da fotocondutância das amostras. O WCT-120 utiliza um sensor de rádio-frequência, que mede as correntes parasitas induzidas na *wafer*, e o WT-1000 utiliza um detector de micro-ondas, que mede a amplitude das ondas reflectidas.

No estudo das medidas de tempos de vida por variação de espessura das amostras concluiu-se:

- (1) O sistema adoptado para a medição da espessura das amostras foi o electrónico, pela facilidade que cria no manuseamento das amostras e pela menor incerteza associada à medição, por comparação com o micrómetro; O processo de polimento utilizado para a redução da espessura das amostras foi o químico, por ser mais rápido, mais limpo e mais eficiente que o processo de polimento mecânico;
- (2) Menores espessuras levam a menores tempos de vida efectivos;
- (3) O WT-1000 dá, em geral, valores superiores para os tempos de vida, o que leva a uma caracterização mais optimista do material, por comparação com o WCT-120;

No estudo das medidas de tempos de vida por passivação da superfície das amostras concluiu-se:

- (1) A passivação por oxidação térmica (SiO_2) não é tão eficiente como por oxidação química (iodo-etanol);
- (2) A passivação com SiO_2 , naquele tempo e àquela temperatura, danificou o material em volume, prejudicando os estudos de caracterização ao invés de contribuir para uma melhor avaliação; A passivação com iodo-etanol aumentou os tempos de vida medidos, permitindo de uma forma satisfatória a determinação dos tempos de vida dos portadores em volume;
- (3) As medidas dos tempos de vida após passivação, são muito idênticas para os dois sistemas de medida;

Na determinação da velocidade de recombinação superficial dos portadores minoritários concluiu-se:

- (1) A velocidade de recombinação superficial aumenta à medida que a espessura da amostra diminui;
- (2) Após passivação com iodo-etanol a velocidade de recombinação superficial diminui;

No estudo comparativo dos dois sistemas com o de referência concluiu-se:

- (1) Os valores de referência obtidos na Hungria são da mesma ordem de grandeza dos obtidos em Lisboa. Este facto é indicativo de uma boa estimativa feita pelos instrumentos de medida WCT-120 e WT-1000;
- (2) Dos dois sistemas de medida, o WT-1000 é o que mais se aproxima do valor de referência.

Tendo em conta as conclusões para cada estudo realizado, conclui-se que ambos os sistemas estão operacionais e que dão valores confiáveis para medidas em wafers monocristalinas. Menores discrepâncias entre os dois sistemas são obtidas quando se passiva a superfície das amostras. Em termos gerais, as vantagens e desvantagens de cada sistema são:

- WT-1000: tem a vantagem de não exigir nenhuma introdução de inputs no sistema e a desvantagem de só fazer medidas pontuais. Este último ponto constitui uma dificuldade no apuramento do tempo de vida dos portadores, especialmente se forem utilizadas amostras multicristalinas ao invés de monocristalinas;

- WCT-120: tem a vantagem de fazer as medidas sob condições praticamente estacionárias, pelo que a ponderação dos mecanismos de recombinação são muito similares aos de uma célula fotovoltaica medidos sob iluminação constante e condições de circuito aberto. Além disso, devolve outros parâmetros úteis ao processo de caracterização para além do tempo de vida dos portadores (resistividade, concentração de dopante, etc.). A desvantagem é que exige a introdução de vários inputs no sistema, nomeadamente, a constante óptica, que não é fácil de estimar.

7. Bibliografia

Basu, P. (1997). *Theory of Optical Processes in Semiconductors: bulk and microstructures*. Oxford Science Publications.

Beloto, A. (1983). *Estudo das características de células solares de silício monocristalino*.

Bothe, K., Krain, R., Brendel, R., Falster, R., & Sinton, R. (2010). *Determining the bulk lifetime of unpassivated multicrystalline silicon wafers*.

Castellano, R. (22 de Junho de 2011). *PC's Solar Photovoltaics Blog* . Obtido em Setembro de 2011, de <http://pcsolarpv.blogspot.com/2011/06/everything-you-wanted-to-know-about.html>

CDIAC. (2006). *Global Fossil Fuel CO2 Emissions 1750-2006*. Obtido em Setembro de 2011, de Interlinked Climate & Energy Challenges: <http://colli239.fts.educ.msu.edu/2006/12/31/global-fossil-fuel-co2-emissions-1750-2006/>

Cen et al. (2010). *Large eddy simulation of Marangoni convection in Czochralski crystal growth*.

Cen, X., Zhan, J., & Li, Y. (2010). *Large eddy simulation of Marangoni convection in Czochralski crystal growth*.

Center, Carbon Dioxide Information Analysis. (s.d.). *Global Fossil Fuel CO2 Emissions 1750-2006*. Obtido em Setembro de 2011, de Interlinked Climate & Energy Challenges: <http://colli239.fts.educ.msu.edu/2006/12/31/global-fossil-fuel-co2-emissions-1750-2006/>

CERN. (s.d.). *Scientific lectures*. Obtido em Setembro de 2011, de Two growth techniques for mono-crystalline silicon: Czochralski vs Float Zone: http://meroli.web.cern.ch/meroli/Lecture_silicon_floatzone_czochralski.html

Cook et al. (1995). *Photovoltaic fundamentals*.

Cook, G., Billman, L., & Adcock, R. (1995). *Photovoltaic fundamentals*.

Crystalline Silicon PV Technology and Manufacturing (CTM) Group. (March 2011). *International Technology Roadmap for photovoltaics (ITRPV.net), Results 2010*. 2nd edition.

CTM Group. (2011). *International Technology Roadmap for photovoltaics (ITRPV.net), Results 2010*. 2nd edition.

Cuevas, A., & Macdonald, D. (2003). *Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers*.

Department of physics and astronomy, Georgia State University. (s.d.). *Hyper Physics*. Obtido em Setembro de 2011, de The electromagnetic spectrum: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/ems1.html#c1>

EERE. (s.d.). *Energy basics*. Obtido em Setembro de 2011, de Photovoltaic cell materials: http://www.eere.energy.gov/basics/renewable_energy/pv_cell_materials.html

EIA. (2010). *International Energy Outlook: Highlights*.

Electromagnetic Spectrum. (s.d.). Obtido em Setembro de 2011, de <http://thenorthsidegrill.com/how-much-stronger-is-an-infrared-grill-vs-a-traditional-grill/>

Feltrin, A., & Freundlich, A. (2007). *Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics*.

Feltrin, A., & Freundlich, A. (2007). *Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics*.

Fonash, S. (2010). *Solar Cell Device Physics*.

Gelman, R. (2010). *2009 Renewable Energy Data book*. U.S. Department of Energy.

Ghandhi, S. (1994). *VLSI Fabrication Principles - Silicon and Gallium Arsenide*. 2nd edition.

Gray, J. (2003). *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering: the physics of the solar cells*. West Lafayette, Indiana, USA: Purdue University.

Green, E. (2007). *Chapter 8 – Experiment on minority carrier lifetime measurement*.

GSU. (s.d.). *Hyper Physics*. Obtido em Setembro de 2011, de The electromagnetic spectrum: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/ems1.html#c1>

GSU. (s.d.). *Hyper Physics*. Obtido em Setembro de 2011, de Silicon crystal structure: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/sili2.html>

Gupta, D. et al. (1998). *Recombination lifetime measurements in silicon*.

Gupta, D., Bacher, F., & Hughes, W. (1998). *Recombination lifetime measurements in silicon*.

Harvard, S. (s.d.). *Electronic devices and circuits*. Obtido em Setembro de 2011, de Semiconductors - Materials processing: http://people.seas.harvard.edu/~jones/es154/lectures/lecture_2/materials/materials.html

- Hefner III, R. (2002). *The age of energy gases in the new millennium*. Canada: The GHK Company.
- Helius Resource*. (23 de Abril de 2007). Obtido em Setembro de 2011, de CZ crystal pullers: <http://www.hr-pv.com/?id=5&n=18&subaction=detail&lang=>
- Horányi, T. et al. (1992). *In situ bulk lifetime measurement on silicon with a chemically passivated surface*.
- Horfanyi, T., Pavelka, T., & Totto, P. (1992). *In situ bulk lifetime measurement on silicon*.
- Hyper Physics*. (s.d.). Obtido em Setembro de 2011, de Silicon crystal structure: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/sili2.html>
- Ioffe Physical Technical Institute. (s.d.). Obtido em Setembro de 2011, de Silicon electrical properties: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/electric.html>
- Ioffe Physical Technical Institute, Russia. (s.d.). Obtido em Setembro de 2011, de Silicon electrical properties: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/electric.html>
- Kampwerth, H. et al. (2003). *PURE EXPERIMENTAL DETERMINATION OF SURFACE RECOMBINATION PROPERTIES WITH HIGH RELIABILITY*. Osaka, Japan: 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion.
- Kampwerth, H., Rein, S., & Glunz, S. (2003). *PURE EXPERIMENTAL DETERMINATION OF SURFACE RECOMBINATION PROPERTIES WITH HIGH RELIABILITY*. Osaka, Japan: 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion.
- Kerr, M., & Cuevas, A. (2001). *Very low bulk and surface recombination in oxidized silicon wafers*.
- Khan, A. (2001). *Pre-1900 Semiconductor Research and Semiconductor Device Applications*. Bangladesh: Bangladesh University of Engineering and Technology.
- Kim, M. (2009). *Understanding Organic Photovoltaic Cells: Electrode, Nanostructure, Reliability, and Performance*. Michigan: Michigan University.
- Lee, J. (2003). *Rapid Thermal Processing of Silicon Solar Cells - Passivation and Diffusion*.
- Lenntech*. (s.d.). Obtido em Setembro de 2011, de <http://www.lenntech.com/calculators/ppm/converter-parts-per-million.htm>
- Macdonald, D. (2001). *Recombination and Trapping in Multicrystalline Silicon Solar Cells*. Australia: The Australian National University.
- Macdonald, D. (May 2001). *Recombination and Trapping in Multicrystalline Silicon Solar Cells*. Australia: The Australian National University.

Macdonald, D., & Cuevas, A. (2003). *Validity of simplified Shockley-Read-Hall statistics for modeling carrier lifetimes in crystalline silicon*.

Macdonald, D., & Cuevas, A. (2003). *Validity of simplified Shockley-Read-Hall statistics for modeling carrier lifetimes in crystalline silicon*.

Mah, O. (1998). *Fundamentals of photovoltaic materials*. NSPRI.

Mah, O. (December 1998). *Fundamentals of photovoltaic materials*. NSPRI.

Murray, P., & Carey, G. (1988). *Determination of interfacial stress during thermal oxidation of silicon*. Texas.

Nitol Solar. (s.d.). Obtido em Setembro de 2011, de Technology and process: <http://www.nitolsolar.com/entechnologies/>

Pêra, D. (2007). *Medição de tempos de vida e comprimentos de difusão de portadores minoritários no silício*. Lisboa: FCUL.

Proença, E. (2007). *A energia solar fotovoltaica em Portugal: estado-da-arte e perspectivas de desenvolvimento*.

PV Education PVCDROM. (s.d.). Obtido em Setembro de 2011, de Manufacturing Si solar cells: <http://pveducation.org/pvcdrom/manufacturing/first-photovoltaic-devices>

PVCDROM. (s.d.). Obtido em Setembro de 2011, de Manufacturing Si solar cells: <http://pveducation.org/pvcdrom/manufacturing/first-photovoltaic-devices>

PVInsights. (17 de Agosto de 2011). *All solar photovoltaic price update and research reports*. Obtido em Agosto de 2011, de Silicon module price per watt: <http://pvinsights.com/>

RASIRC. (2008). *Silicon Dioxide Layer Key to High Efficiency Crystalline Solar Cells*. Obtido de Wet Thermal Oxide Films enable higher furnace throughput and use lower cost polysilicon.

Rebello et al. (1997). *COMPUTER SIMULATION OF P-N JUNCTION DEVICES*. Obtido em Setembro de 2011, de <http://web.phys.ksu.edu/papers/sds/sdspaper.htm>

Rebello, N., Ravipati, C., Zollman, D., & Escalada, L. (s.d.). *COMPUTER SIMULATION OF P-N JUNCTION DEVICES*. Obtido em Setembro de 2011, de <http://web.phys.ksu.edu/papers/sds/sdspaper.htm>

Reis, F. (2008). Production of electricity with RES & CHP for homeowners. In *Innovation on CPV in Portugal* (pp. 6-10). Prague: R&D dept., WS Energia.

Roth et al. (2008). *International Conference on Electronic Materials*. Sydney, Australia.

Rutgers. (s.d.). *The State University of New Jersey*. Obtido em Setembro de 2011, de Contactless Sheet Conductivity Measurements: <http://chem.rutgers.edu/~jhinch/research/conduct/index.html>

Schroder, D. (1998). *Semiconductor Material and Device Characterization*. New York: 2nd edition John Wiley & Sons Inc.

Semilab Inc. (2008). *WT-1000 User's Manual*.

Serra, J. (2011). (A. Caeiro, Entrevistador)

Serway, R., & J., J. (2010). *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics* 8th edition.

Silva. (2010). *Aspectos gerais da física de semicondutores*. Ceará, Brasil: Universidade estadual do Ceará.

Silva et al. (2004). *Células solares "caseiras"*.

Silva, F. (2010). *Aspectos gerais da física de semicondutores*. Ceará, Brasil: Universidade estadual do Ceará.

Silva, R., Chiquito, A., Souza, M., & Macedo, R. (2004). *Células solares "caseiras"*.

Sinton Consulting, Inc. (2006). *WCT-120 Photoconductance Lifetime Tester and optional Suns-Voc stage – User Manual*. Obtido em Setembro de 2011, de <http://wenku.baidu.com/view/03050bf80242a8956bece42f.html>

Sinton Instruments, Inc. . (2006-2010). *Application Notes: WCT-120 Wafer Lifetime Testing Instrument, Testing bare wafers*.

Sinton Instruments, Inc. (2006-2010). *User Manual: WCT-120 Photoconductance Lifetime Tester and optional Suns-Voc stage*.

Sinton Instruments, Inc. Application Notes . (2006-2010). *WCT-120 Wafer Lifetime Testing Instrument, Testing bare wafers*.

Sinton Instruments, Inc. User Manual. (2006-2010). *WCT-120 Photoconductance Lifetime Tester and optional Suns-Voc stage*.

Sinton, R. (2007). *Best practice for minority-carrier lifetime measurements of Si wafers*.

Sinton, R. (December 2007). *Best practice for minority-carrier lifetime measurements of Si wafers*.

Sinton, R. (2009). *Contactless Carrier-Lifetime Measurement in Silicon Wafers, Ingots, and Blocks*.

Sinton, R. (July 2009). *Contactless Carrier-Lifetime Measurement in Silicon Wafers, Ingots, and Blocks*.

Sinton, R. (2009). *Test Methods for Contactless Carrier Recombination Lifetime in Silicon Wafers, Blocks, and Ingots*.

Sinton, R. (2009). *Test Methods for Contactless Carrier Recombination Lifetime in Silicon Wafers, Blocks, and Ingots*.

Sinton, R., & Cuevas, A. (1996). *Quasi-Steady-State Photoconductance - A new method for solar cell material and device characterization*.

Sinton, R., & Cuevas, A. (1996). *Quasi-Steady-State Photoconductance - A new method for solar cell material and device characterization*.

Smil, V. (2000). Energy in the twentieth century: resources, conversions, costs, uses and consequences. *Annu. Rev. Energy Environ.* , 25:21-51.

Smith, W. (1998). *Principios de Ciência e Tecnologia dos materiais*. 3ª edição.

Sopori, B. et al. (2009). Light-Induced Passivation of Si by Iodine Ethanol Solution. *NREL/CP-520-44999*. Boston, Massachusetts.

Sopori, B. et al. (2008). *Wafer Preparation and Iodine-Ethanol Passivation Procedure for Reproducible Minority-Carrier Lifetime Measurement*.

Sopori, B., Rupnowski, P., Appel, J., & Guhabiswas, D. (February 2009). Light-Induced Passivation of Si by Iodine Ethanol Solution. *NREL/CP-520-44999*. Boston, Massachusetts.

Sopori, B., Rupnowski, P., Appel, J., Mehta, V., Li, C., & Johnston, S. (2008). *Wafer Preparation and Iodine-Ethanol Passivation Procedure for Reproducible Minority-Carrier Lifetime Measurement*.

The University of Rhode Island. (s.d.). *Department of Electrical, Computer and Biomedical Engineering*. Obtido em Setembro de 2011, de Properties of Ge, Si, and GaAs at 300K: <http://www.ele.uri.edu/Courses/ele533/data/properties.html>

The University of Rhode Island, USA. (s.d.). *Department of Electrical, Computer and Biomedical Engineering*. Obtido em Setembro de 2011, de Properties of Ge, Si, and GaAs at 300K: <http://www.ele.uri.edu/Courses/ele533/data/properties.html>

Trupke, T. et al. (2006). *Fast photoluminescence imaging of silicon wafers*.

Trupke, T., Bardos, R., Abbott, M., Chen, F., J., C., & Lorenz, A. (2006). *Fast photoluminescence imaging of silicon wafers*.

U.S. Department of Energy. (August 2010). *2009 Renewable Energy Data book*.

U.S. Department of Energy. (s.d.). *Energy basics*. Obtido em Setembro de 2011, de Photovoltaic cell materials: http://www.eere.energy.gov/basics/renewable_energy/pv_cell_materials.html

- U.S. Energy Information Administration. (2010). *International Energy Outlook: Highlights*.
- Universidade do Colorado . (s.d.). *Bulk mobility*. Obtido em Setembro de 2011, de Department of electrical, computer and energy engineering: <http://ecee.colorado.edu/~bart/book/mobility.htm>
- UT-Battelle for the U.S. Department of Energy. Solar Cell Materials. *4th International Conference on Integration of Renewable and Distributed Energy Resources*. Albuquerque, New Mexico, USA.
- UT-Battelle. (2009). Solar Cell Materials. *4th International Conference on Integration of Renewable and Distributed Energy Resources*. Albuquerque, New Mexico, USA.
- Virgílio, R. (2009). *Solar energy in Portugal: Development perspectives based on a comparison with Germany*. Lisboa: ISCTE.
- Virgílio, R. (September 2009). *Solar energy in Portugal: Development perspectives based on a comparison with Germany*. Lisboa: ISCTE.
- Wadia et al. (2009). *Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment*. Environ. Sci. Technol.
- Wadia, C., Alivisatos, A., & Kammen, D. (2009). *Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment*. Environ. Sci. Technol.
- Wikipédia, *Direct and indirect band gaps*. (s.d.). Obtido em Setembro de 2011, de http://en.wikipedia.org/wiki/Direct_and_indirect_band_gaps
- Wikipédia, *Energia de Fermi*. (s.d.). Obtido em Setembro de 2011, de http://pt.wikipedia.org/wiki/Energia_de_Fermi
- Wikipédia, *Junção pn*. (s.d.). Obtido em Setembro de 2011, de http://en.wikipedia.org/wiki/P-N_junction
- Wiktionary. (s.d.). Obtido em Setembro de 2011, de Photoconductance: <http://en.wiktionary.org/wiki/photoconductance>

8. Anexos

8.1 Especificações do sistema: WCT-120

Power

Voltage:	100-240VAC, 50-60Hz, pre-set at factory for customer.
Frequency	50 Hz (60 Hz USA)
Power dissipation	40 W maximum, 3 W nominal
Fuses	200 mA (500 mA USA, Japan)

Output voltage



Output from BNC connectors should be measured with high-impedance ($> 10\text{ K-}\Omega$) oscilloscope or meter.

Illumination sensor: 9.0-12.0 mV/sun. Individual units are tested and this calibration figure is listed on the calibration sheet for each unit. (Calibration curves attached).

Conductance sensor: As shown on calibration curve, (attached).
Approximately linear output from 0.001-0.3 Siemens, $\pm 5\%$ at 0.3 Siemens.

Ambient Temperature

Intended for use at 20-25 °C.

Thermostat

For industrial use without tuning for individual wafers, a thermostat has been incorporated into the instrument. By setting the thermostat a few degrees above the operating temperature of the instrument, the temperature will be maintained at a slightly higher temperature, minimizing drift. To set the thermostat, let the instrument warm up for at least 30 minutes, with the thermostat set fully counterclockwise, (a click-click-click is heard). Turn the adjustment clockwise until the heater light comes "on". Turn an additional 6-9 turns, to maintain the temperature at 2-3 °C warmer than it would otherwise run. Normally, the user should leave the instrument in its factory setting position in order to preserve the factory calibration.

Warm-up time

The calibration drifts 10% during the first 30 minutes after turning the instrument on. For use in areas without ambient temperature control, a thermostat can be included in the instrument (see above) to maintain constant temperature in varied ambient conditions.

WCT-120 — The Standard Offline Wafer-Lifetime Tool

PRODUCT NOTE

WCT Specifications

Instrument Specifications

Available measurements

- Lifetime
- Resistivity
- Emitter saturation current density
- Trap density
- One-sun Voc

Lifetime measurement range

- 100 ns to greater than 10 ms

Measurement (analysis) modes

- QSSPC, transient, and generalized lifetime analysis

Resistivity measurement range

- 3–600 (undoped) Ohms/sq.

Available light bias range

- 0–50 suns

Typical calibrated injection range

- 10^{13} – 10^{16} cm⁻³

Available spectrum

- White-light and IR illumination

Sensor area

- 40-mm diameter

Sample size, standard configuration

- Standard diameter: 40–210 mm
- Smaller sizes may be measured

Wafer thickness range

- 10–2000 μ m (calibrated)
- Other thicknesses may be measured

Warranty

- One-year limited warranty on all parts and software
- Service agreement also available



Facility Requirements

Ambient operating temperature

- 20°C–25°C

Power requirements

- WCT-120: 40 W
- Computer with monitor: 200 W
- Light source: 60 W

Dimensions

- 22.5 cm W x 28 cm D x 57 cm H

Universal mains voltage

- 100–240 VAC 50/60 Hz

Special facilities requirements

None

WCT System Components

- WCT-120 instrument, signal processing unit, signal cables
- Programmable flashlamp with bandpass filter
- Windows PC with installed, configured software and monitor
- Sinton Instruments data acquisition and analysis software package
- High-resolution, high-speed data acquisition with simultaneous sampling and common-mode rejection
- Optional Suns-Voc accessory

Purchasing Information

For a quote, please contact
quotes@sintoninstruments.com

We are happy to accommodate custom requirements. Please inquire about a quote for your specific needs.

Quotes are valid for 60 days. Please allow 10 weeks for delivery from date of purchase order.

For our full product line, visit our website at:
www.sintoninstruments.com

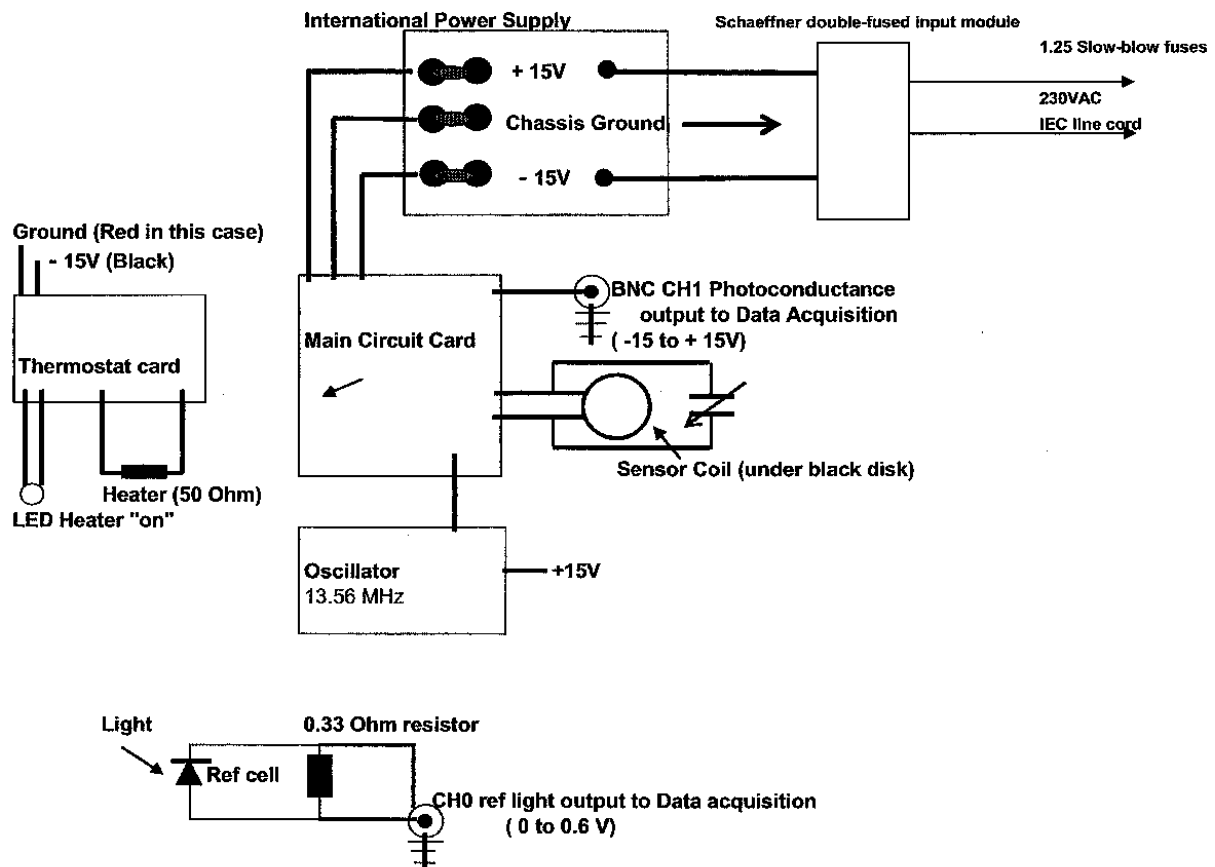


4720 Walnut Street, Suite 102, Boulder, CO USA • www.sintoninstruments.com
phone: +1.303.945.2113 • fax: +1.303.945.2199

8.2 Diagrama eléctrico do sistema: WCT-120

Block diagram of WCT-120

© Sinton Consulting, Inc. 2001



Some custom systems have reference cells that are switchable between ranges. In this case, there are several values of the resistance instead of only the 0.33 ohm resistor.

8.3 Especificações do sistema: WT-1000

Specifications

- Materials: Si, Ge
 - Resistivity range: 0.1 to 1000 Ωcm
 - Laser: 904 nm wavelength
 - Meas. spot diam.: 3 mm
 - Microwave source: variable frequency around 10.3GHz
 - Lifetime range: 100 ns to 20 ms
 - Lifetime resolution: 0.1 %
-
- Measurement time: 30 ms/data point
 - Single shot or continuous measurement

The WT-1000 Wafer Tester system is a computer controlled equipment which is suitable for recording, storing and displaying minority carrier lifetime of silicon wafers.

System configuration

Basic units:

- WT-1000 main unit with measuring head and stage
- Industrial PC (Windows operation system)
- Pheripherals (keyboard, mouse, LCD monitor)
- Vacuum pump

System dimensions

Main unit: WT-1000

Dimensions:

Length [mm] :	350 and additional 90 for connectors
Width [mm] :	280
Height [mm] :	252
Weight [kg]:	10

Facilities requirements

Indoor environment

Operating temperature: between 15°C and 35°C

Relative air humidity: 10% to 80%

Maximum height above sea level during operating: 2000 m

For detailed specifications of other components of the total system please refer to their own manuals supplied with them. Specifications in next paragraphs concern the main unit only.

Power line supply

Line type: single phase, phase-neutral-protective ground system.

Line frequency: 50-60 Hz.

Input voltage: 115 Vac or 230Vac $\pm 10\%$ with manual selection.

Power consumption: maximum 300 VA.

Power line connection: 1.8 m long, 3-wire 3 x 0.75 mm² power cable with BS 1363 plug.

Class of hazardous electrical shocking: class I, protective conductor with green/yellow color.

Overvoltage group: II, according to IEC 664.

Vacuum line

Vacuum air pressure: from 0.2bar (min) to 0.5bar (max.)

Vacuum line tube: inside diameter: 2 to 3mm
outside diameter: 5 to 6mm
maximum length: 1.5m

Air flow power: 6 norm. l/min

8.4 Manual de procedimento utilizado com o WCT-120

A calibração da bobine do sensor RF só é feita no início de cada sessão de medidas e não entre amostras.

Com o *flash* à altura máxima, deixa-se o equipamento ligado durante cerca de 30 minutos, para atingir uma temperatura interna estável, até a luz do *Heater* apagar. De seguida, confirma-se que o filtro passa I.V.¹¹ está no tabuleiro dos filtros da cabeça do *flash* e que o modo do *flash* está a 200W, *man4* (manual) e “1/1” (análise QSS). Nestas condições, a constante de decaimento do *flash* é de aproximadamente 2ms. Na folha de *Excel* altera-se os parâmetros da *wafer* de acordo com a amostra em teste. (Sinton Instruments, Inc., 2006-2010) (Sinton Instruments, Inc. , 2006-2010).

De acordo com Sinton em (Sinton Instruments, Inc. , 2006-2010) os parâmetros de análise devem ser iniciados da seguinte maneira:

- Factor óptico: 0,7
- MCD específico¹²: fixado para 85% do máximo MCD¹³ ($=\text{if}(b9>1e15,1e15,0.85*b9)$)
- Intervalo de fit: 20%
- *Light bias*¹⁴: 5 suns (500 mW/cm²)
- Área frac.: 1
- Tipo de análise: QSS

Depois de remover todas e quaisquer amostras na vizinhança do sensor RF deverá clicar-se no botão *calibrate coil*.

Para fazer as medidas deverá colocar-se a amostra na base da unidade principal do WCT-120 certificando que cobre inteiramente o sensor RF mas não cobre o sensor de luz. Ao clicar no botão *measure wafer* o sistema vai disparar o *flash*, num tom avermelhado, e vai medir o tempo de vida médio na área que cobre o sensor RF.

Imediatamente a seguir aparece uma janela *pop-up* na folha de *Excel* para gravar os resultados medidos. Depois de se ajustar os botões de *zoom*, até ficarem todos cinzentos, espera-se cerca de 5 segundos entre cada *flash*, para que este tenha tempo de recarregar, e só depois o botão de *ok*. Os gráficos da fotocondutância, tensão V_{OC} implícita, tempo de vida e inverso do tempo de vida (com correcção Auger) como função da MCD são mostrados automaticamente.

¹¹ É utilizado um filtro passa I.V. para assegurar uma geração uniforme no volume. Dado que os fotões I.V. penetram mais profundamente na *wafer* do que os fotões “brancos”, são menos sensíveis aos eventos de recombinação à superfície;

¹² Permite fazer a comparação directa entre amostras diferentes;

¹³ É útil para limitar o eixo horizontal dos gráficos do tempo de vida;

¹⁴ Proposto por Sinton, o Light Bias gera uma densidade base de portadores, que ajustam o nível de injeção, e mitiga os efeitos de *trapping* da amostra (Macdonald, D., 2001).